



Ferroélectricité, ferroélasticité et transitions de phases dans des matériaux de type SrAlF_5 ou $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$

Verohanitra Andriamampianina

► To cite this version:

Verohanitra Andriamampianina. Ferroélectricité, ferroélasticité et transitions de phases dans des matériaux de type SrAlF_5 ou $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1992. Français. NNT: 1992BOR10583 . tel-01153645

HAL Id: tel-01153645

<https://theses.hal.science/tel-01153645>

Submitted on 20 May 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives | 4.0 International License



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Verohanitra ANDRIAMAMPIANINA

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Sciences des matériaux

**Ferroélectricité, ferroélasticité et transitions de phases dans des matériaux
de type SrAlF_5 ou $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$**

Soutenue le : 21 juillet 1992 devant la commission d'Examen :

M. P. HAGENMULLER

Président du Jury

M. S.C. ABRAHAMS

Examineur

M. J.P. BONNET

Examineur

M. J. ETOURNEAU

Examineur

M. J.L. FOURQUET

Examineur

M. J. GRANNEC

Examineur

M. M. POUCHARD

Examineur

M. J. RAVEZ

Examineur

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de l'Université de BORDEAUX I.

*Que Monsieur le Professeur **P. HAGENMULLER** veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour l'honneur qu'il nous fait de présider ce jury de thèse.*

*Nous remercions très sincèrement Monsieur le Professeur **J. ETOURNEAU**, Directeur du Laboratoire, pour son accueil, pour l'aide qu'il nous a apportée et pour avoir accepté de juger notre travail et de participer à notre jury de thèse.*

*Monsieur le Docteur **S. C. ABRAHAMS** du Département de Physique de " Southern Oregon State College " (U.S.A.) nous fait l'honneur de participer à ce jury. Qu'il nous soit permis de lui exprimer nos sincères et respectueux remerciements pour ses conseils éclairés et sa participation constante à ce travail tout au long de ces années de recherches.*

*Monsieur le Professeur **J.L. FOURQUET** du Laboratoire des Fluorures de l'Université du MAINE a bien voulu faire partie de notre jury de thèse. Nous le remercions très sincèrement.*

*Monsieur le Professeur **J.P. BONNET** de l'Université de LIMOGES nous a fait profiter de ses discussions et de sa grande compétence. Nous lui exprimons notre reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail.*

Monsieur le Professeur **M. POUCHARD** nous a fait part de ses fructueux conseils. Nous le remercions très sincèrement d'avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur le Professeur **J. GRANNEC** nous a apporté son aide dans le domaine délicat de la synthèse des fluorures. Qu'il accepte notre reconnaissance, en outre, pour bien vouloir participer à notre jury de thèse.

Monsieur **J. RAVEZ**, Directeur de Recherches au C.N.R.S., qui est à l'origine de ce travail, nous a initiée à la recherche. Il a dirigé notre travail non seulement avec la grande compétence que chacun lui connaît mais également avec beaucoup de gentillesse et de patience. Qu'il accepte notre sincère gratitude pour avoir toujours suivi nos travaux avec beaucoup d'intérêt en nous aidant de ses précieux conseils et son amicale bienveillance.

Que Monsieur **J.P. CHAMINADE** accepte ici nos sincères remerciements pour son amicale et efficace contribution à la croissance cristalline.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur **P. GRAVEREAU** pour sa contribution à l'étude structurale ainsi qu'à Messieurs **B. DARRIET** et **F. WEILL** qui ont su nous faire profiter de leur grande compétence dans le domaine de la microscopie électronique.

Nous tenons à souligner l'accueil chaleureux que nous avons rencontré auprès de Monsieur le Professeur **J. IHRINGER** de l'Université de TÜBINGEN (Allemagne) en ce qui concerne la détermination des séquences de transitions

de phases et de Monsieur le Professeur J. ALBERTSSON et de Mademoiselle A.K. LARSSON de l'Université de LUND (Suède) pour les études structurales à basse température. Nous les remercions pour leurs contributions amicales.

Notre gratitude s'adresse tout particulièrement à Madame A. SIMON pour son aide constante et son amicale collaboration ainsi qu'à Monsieur R. VON DER MÜHLL pour ses conseils éclairés en cristallographie et son amicale contribution à l'étude optique.

Nous tenons également à remercier Messieurs L. RABARDEL pour sa collaboration dans le domaine des mesures thermiques, M. LAHAYE pour sa contribution à l'analyse par microsonde électronique, J.M. REAU pour ses discussions sur les phénomènes de conductivité, M. ONILLON pour ses conseils dans les domaines de la thermodynamique et des diagrammes d'équilibre et M. COUZI pour son amical concours aux études spectroscopiques.

Nos remerciements s'adressent enfin à nos collègues du groupe " Matériaux Diélectriques et Ferroélectriques " pour leur collaboration ainsi qu' à tous les chercheurs et techniciens du L.C.S. qui nous ont aidée tout au long de ce travail.

**FERROELECTRICITE, FERROELASTICITE ET
TRANSITIONS DE PHASES DANS DES MATERIAUX DE
TYPE SrAlF_5 OU $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$.**

INTRODUCTION

Les ferroélectriques constituent une famille de matériaux présentant un incontestable intérêt tant du point de vue fondamental (études des transitions de phases, modèles théoriques, ...) qu'appliqué (diélectriques pour condensateurs, convertisseurs électromécaniques, caméras infrarouges, doubleurs de fréquence, modulateurs électrooptiques). Ils possèdent de très fortes permittivités au voisinage de la température de Curie, et de très fortes valeurs, d'une part des coefficients piézoélectriques, pyroélectrique et électrooptique, d'autre part du rendement harmonique en optique non linéaire.

Les oxydes constituent la majorité des ferroélectriques actuellement connus, citons les composés BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (P.Z.T.) et $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (P.M.N.) de type perovskite, les bronzes quadratiques de tungstène tel $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (Banana) par exemple, les niobate et tantalate de lithium LiMO_3 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), le pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, Un effort est effectué depuis quelques années vers la recherche de nouveaux matériaux ferroélectriques fluorés ou oxyfluorés; citons à titre d'exemple les oxyfluorures ferroélectriques et ferroélastiques de type $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ ou $\text{Na}_5\text{W}_3\text{O}_9\text{F}_5$.

Le présent travail se situe dans le cadre de la mise en évidence et de la caractérisation des matériaux ferroélectriques fluorés de types AMF_5 et $\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ appartenant aux systèmes $\text{AF}_2 - \text{MF}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$). Des études cristallographiques avaient en effet montré que de tels systèmes, bien qu'étudiés plus récemment, possèdent une richesse de phases comparable à celle des systèmes contenant des éléments alcalins. De plus certaines phases cristallisent, à température ambiante, avec un groupe

d'espace non centrosymétrique et polaire.

L'étude des transitions de phases et l'interprétation des résultats a nécessité l'utilisation de méthodes variées: diffractions des rayons X et des électrons, microanalyse thermique différentielle, microcalorimétrie, mesures optiques et diélectriques, optique non linéaire,... .

CHAPITRE I

GENERALITES

I-A- FERROELECTRICITE

I-A-1- Définition d'un cristal ferroélectrique

Un cristal ferroélectrique possède une polarisation spontanée P_s même en l'absence d'un champ électrique externe. Le sens de P_s peut être inversé sous l'effet d'un champ électrique approprié.

I-A-2- Propriétés cristallographiques des cristaux ferroélectriques

Le déséquilibre diélectrique dans le cristal implique qu'il cristallise avec un groupe spatial non centrosymétrique; le matériau est dit piézoélectrique: l'application d'un champ électrique provoque une déformation mécanique et réciproquement. S'il possède en outre un axe polaire, le matériau est dit pyroélectrique: soumis à une variation de température, il apparaît des charges électriques opposées sur les faces perpendiculaires à l'axe polaire. Ce n'est que lorsque la polarisation qui résulte de ces charges peut être inversée que le cristal est ferroélectrique. Le tableau I donne les propriétés des matériaux suivant leur classe de symétrie.

I-A-3- Caractérisation d'un cristal ferroélectrique

Les propriétés ferroélectriques apparaissent au dessous d'une température T_c dite température de Curie par analogie avec le comportement magnétique des matériaux ferromagnétiques; elles sont accompagnées à T_c d'une très légère déformation du réseau cristallin et d'un maximum de la permittivité ϵ'_r . L'état de haute température, non polaire et de plus haute symétrie est appelé paraélectrique.

Tableau I- Propriétés des diverses classes de symétrie.

SYSTEMES CRISTALLINS	GROUPES PONCTUELS	GROUPES SPATIAUX
Triclinique	1	P1
	2	P2 P2 ₁ C2
Monoclinique	m	Pm Pc Cm Cc
	mm2	Pmm2 Pmc2 ₁ Pcc2 Pma2 Pca2 ₁ Pnc2 Pmn2 ₁ Pba2 Pna2 ₁ Pbn2 Cmm2 Cmc2 ₁ Ccc2 Amm2 Abm2 Ama2 Ima2 Immm2 Iba2 Ima2 Fmm2 Fdd2
Quadratique	4	P4 P4 ₁ P4 ₂ P4 ₃ I4 I4 ₁
	4mm	P4mm P4bm P4 ₂ cm P4 ₂ nm P4 ₂ cc P4nc P4 ₂ mc P4 ₂ bc I4mm I4cm I4 ₁ md I4 ₁ cd
Rhomboédrique	3	P3 P3 ₁ P3 ₂ R3
	3m	P3ml P3lm P3cl P3lc R3m R3c
Hexagonal	6	P6 P6 ₁ P6 ₅ P6 ₂ P6 ₄ P6 ₃
	6m	P6mm P6cc P6 ₃ cm P6 ₃ mc

La ferroélectricité est caractérisée par un cycle d'hystérésis polarisation - champ électrique (Fig.1). Lorsque l'intensité du champ est suffisamment forte, les dipôles s'alignent parallèlement selon le sens du champ, c'est la saturation représentée par la partie linéaire BC; OS correspond à la polarisation spontanée (P_s). Quand le champ redevient nul il subsiste une polarisation rémanente P_r (OD). Pour annuler cette polarisation, il est nécessaire d'appliquer un champ E_c dit coercitif (OF).

I-A-4- Application des matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques présentent un grand intérêt pour des applications diverses:

- condensateurs à permittivité élevée, donc miniaturisables,
- thermistors utilisant les fortes variations de capacité en fonction de la température,
- convertisseurs électromécaniques, remplacement du quartz dans les générateurs à ultrasons (effet piézoélectrique inverse),
- utilisation de la polarisation rémanente en optoélectronique pour le stockage des informations dans les mémoires pour ordinateurs,
- utilisation en optique non linéaire: les meilleurs doubleurs de fréquence sont des composés ferroélectriques,
- mémoires holographiques utilisant les variations d'indice de réfraction résultant de déplacement de charges,
- utilisation de rétines pyroélectriques dans les "pyricons" (tubes de télévision à prise de vue thermique).

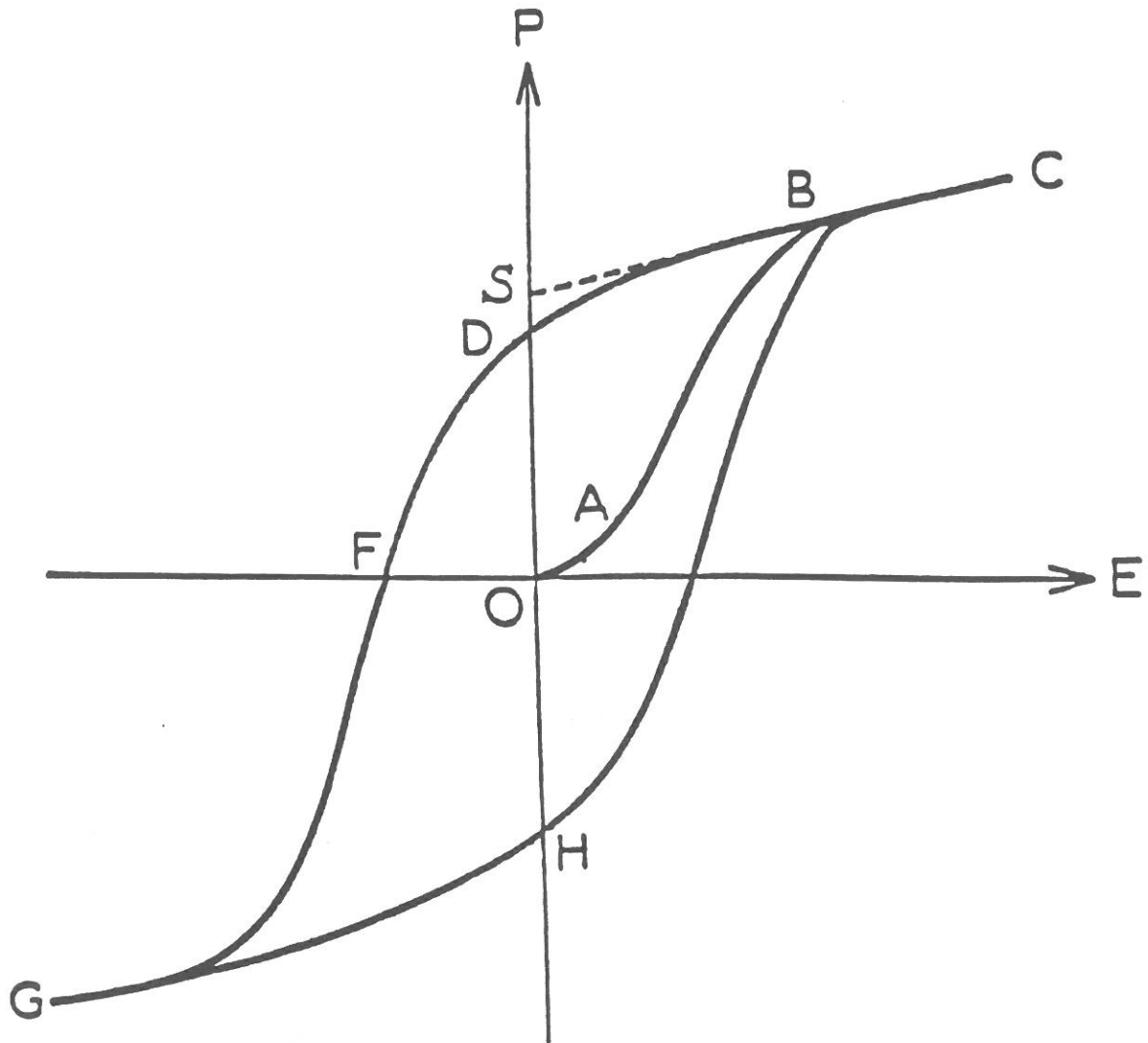


Fig.1 - Cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique (P-E).

I-B- FERROELASTICITE

I-B-1- Définition

Un solide cristallin est dit ferroélastique s'il possède plusieurs états stables énergétiquement équivalents tels que le passage de l'un à l'autre s'effectue par application d'une contrainte mécanique externe (1). Un tel effet ne peut apparaître que lorsque les déplacements atomiques qui en résultent sont très faibles ($\Delta z \approx 0,1\text{\AA}$).

I-B-2- Propriétés des cristaux ferroélastiques

K. Aizu (1) a défini les états ferroélastiques par rapport à un état non ferroélastique appelé prototype (ou paraélastique). La structure et son groupe spatial sont pris comme références. En dessous d'une certaine température, dite température de Curie ferroélastique, le cristal comporte plusieurs régions homogènes, appelées domaines, et correspondant chacune à une des orientations possibles du réseau cristallin.

Un matériau ferroélastique comporte un cycle d'hystérésis déformation - contrainte. Il présente une déformation spontanée en l'absence de contrainte mécanique externe.

I-B-3- Couplage des propriétés ferroélectriques et ferroélastiques

K. Aizu (2), S.C. Abrahams et E.T. Keve (3) ont précisé les conditions pour lesquelles les propriétés ferroélectriques et ferroélastiques peuvent être couplées. Un tel couplage n'est possible que s'il provient de déplacements atomiques donnant naissance simultanément à la ferroélectricité et à la ferroélasticité.



I-B-3-a- Couplage total

L'inversion du sens de la polarisation spontanée peut être alors réalisée non seulement par application d'un champ électrique, mais également d'une contrainte mécanique. Cette inversion est toujours accompagnée du passage d'un état d'orientation à l'autre. Il est donc possible de réaliser des cycles d'hystérésis polarisation-contrainte et déformation-champ électrique. Le matériau ne possède qu'une température unique caractérisant les transitions ferroélastique-paraélastique et ferroélectrique-paraélectrique. Un tel couplage a été mis en évidence dans les composés suivants: $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (G.M.O.) et KH_2PO_4 (K.D.P.).

I-B-3-b- Couplage partiel

Dans le cas d'un couplage partiel le renversement de la polarisation spontanée par application d'un champ électrique n'a aucune influence sur l'état de déformation. Il peut donc exister deux états de polarisation ($+P_s$) et ($-P_s$) correspondant au même état de déformation. Certains composés présentent ce type de couplage, citons à titre d'exemple BaTiO_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Pb}_2\text{K}(\text{NbTa}_4)\text{O}_{15}$.

I-C- TRANSITIONS DE PHASES

I-C-1- Transition de phases ferroélectrique ou ferroélastique

Les transitions de type ferroélectrique ou ferroélastique peuvent être classées selon:

- un critère cristallographique: la transition structurale s'accompagne d'un abaissement de symétrie qui peut résulter soit d'un déplacement d'atomes (transition ferroélectrique displacive), soit d'une mise en ordre d'unités

atomique ou moléculaire (transition ferroélectrique ordre-désordre), soit d'une déformation élastique (transition ferroélastique).

- des considérations thermodynamiques: le paramètre d'ordre en fonction de la température, est soit discontinu à T_C (transition du premier ordre), soit au contraire continu (transition du second ordre). La figure 2 montre les variations thermiques de P_S et de $1/\epsilon'_r$ ainsi que l'éventuelle hystérèse des courbes d'analyse thermique différentielle dans le cas d'une transition du premier ou du second ordre.

I-C-2- Transition de phases diffuse

La probabilité pour qu'un cristal ferroélectrique soit monodomaine est très faible en l'absence d'une contrainte extérieure préalable, ainsi la polarisation n'est elle pas homogène dans le cœur du cristal. Cet effet existe également dans un matériau polycristallin où les grains, donc les directions de la polarisation, sont répartis aléatoirement. Dans de tels échantillons, la structure divisée induit une répartition des contraintes mécaniques et électriques qui contribue à un étalement de la température de transition, il peut même exister une " queue de polarisation spontanée " dans la région paraélectrique.

Dans la plupart des matériaux dont la composition chimique correspond à une solution solide, la transition s'en trouvera encore plus étalée en température. G.A. Smolenskii a interprété cet effet par des fluctuations spatiales de concentrations des ions substitués entraînant des zones de températures de Curie différentes (4).

I-D- RELAXATION DIELECTRIQUE

Une relaxation diélectrique peut être définie comme une fonction réponse

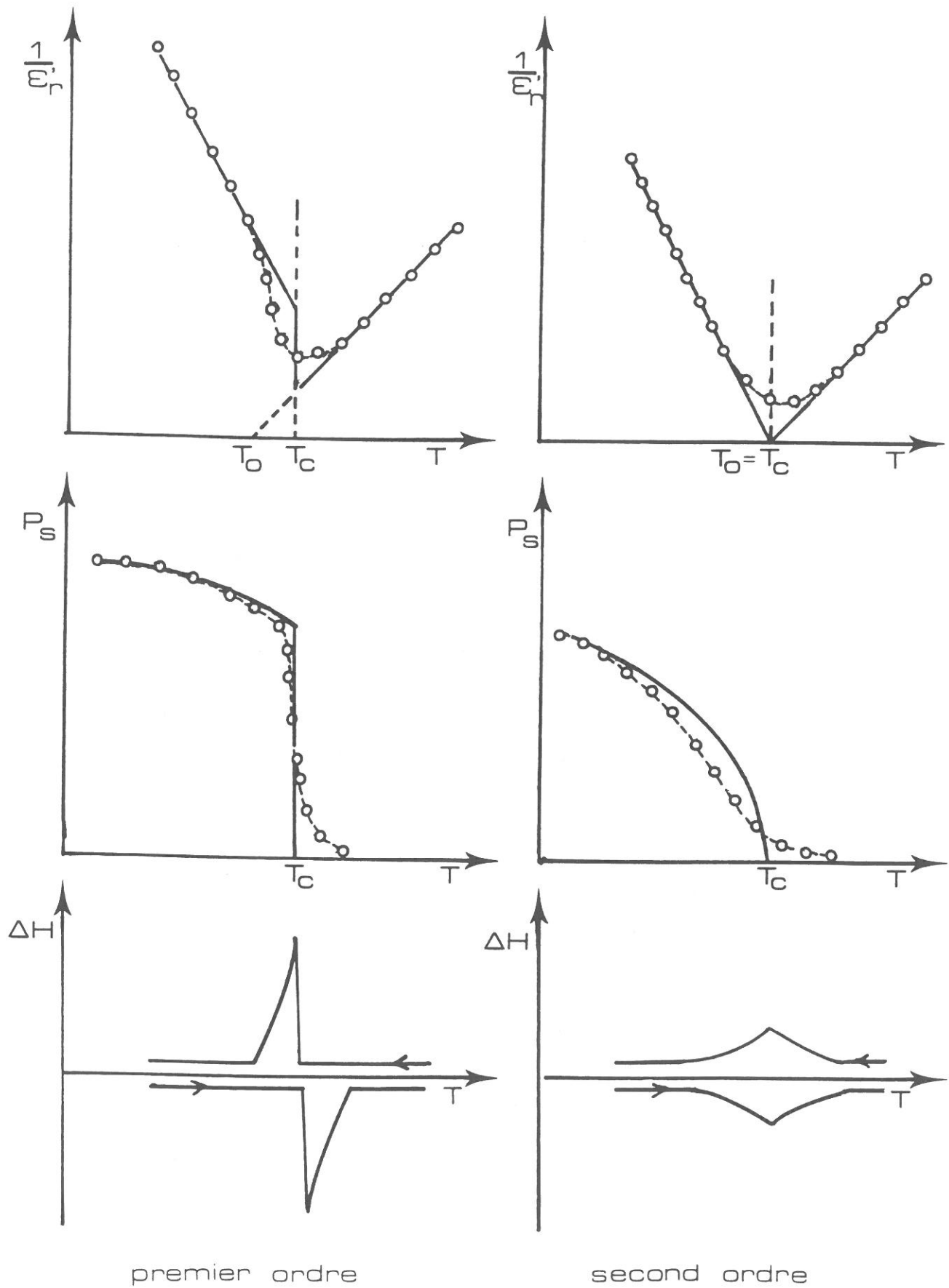


Fig.2 - Variations thermiques de P_s et de $1/\epsilon'_r$, hystérèse des courbes d'A.T.D. dans le cas d'une transition du premier ou du second ordre.

qui décrit la décroissance de la polarisation liée à une excitation. Elle se traduit par un maximum de la permittivité imaginaire ϵ_r'' et une chute de la permittivité réelle ϵ_r' à une fréquence f_r dite de relaxation. La gamme de fréquence de f_r dépend de la nature de la relaxation (charges d'espace, dipolaire, ...). Lors de l'étude des variations thermiques de ϵ_r' et de ϵ_r'' , à diverses fréquences, une transition avec relaxation est caractérisée par:

- un maximum de ϵ_r' et de ϵ_r'' , la température de ces maxima augmente quand la fréquence croît,
- une décroissance de ϵ_r' max. et au contraire une croissance de ϵ_r'' max. quand la fréquence croît.

Lorsque la transition est ferroélectrique-paraélectrique, le matériau est appelé "ferroélectrique relaxeur". L'ensemble des propriétés relatives à ce type de matériau a été décrit et explicité par L.E. Cross (5). La figure 3 montre, à titre d'exemple, la variation thermique de ϵ_r' à diverses fréquences pour un ferroélectrique relaxeur bien connu, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (P.M.N.) (6).

I-E- LES SYSTEMES $\text{AF}_2\text{-MF}_3$ (A = Sr, Ba, Pb; M = Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga)

Les premières études cristallographiques effectuées sur les systèmes $\text{AF}_2\text{-MF}_3$ datent des années 1960-1970. Les résultats alors obtenus continuent d'être complétés et affinés, en particulier, sur le plan structural. Les familles les plus nombreuses possèdent les compositions AMF_5 et $\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$. D'autres compositions ont été également signalées, citons les phases $\text{A}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{2+x}$ dérivées de la fluorine, $\text{A}_3\text{M}_2\text{F}_{12}$, $\text{A}_9\text{M}_2\text{F}_{24}$, ...

Les structures des phases quadratiques AMF_5 , $\text{A}_3\text{M}_2\text{F}_{12}$ et $\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ ont été déterminées à 300 K sur divers monocristaux: SrAlF_5 , BaFeF_5 , BaTiF_5 , $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}$, $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$, $\text{Pb}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$ et $\text{Sr}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$. Si les résultats divergent quelque peu, il n'en reste pas moins vrai que les auteurs annoncent tous la

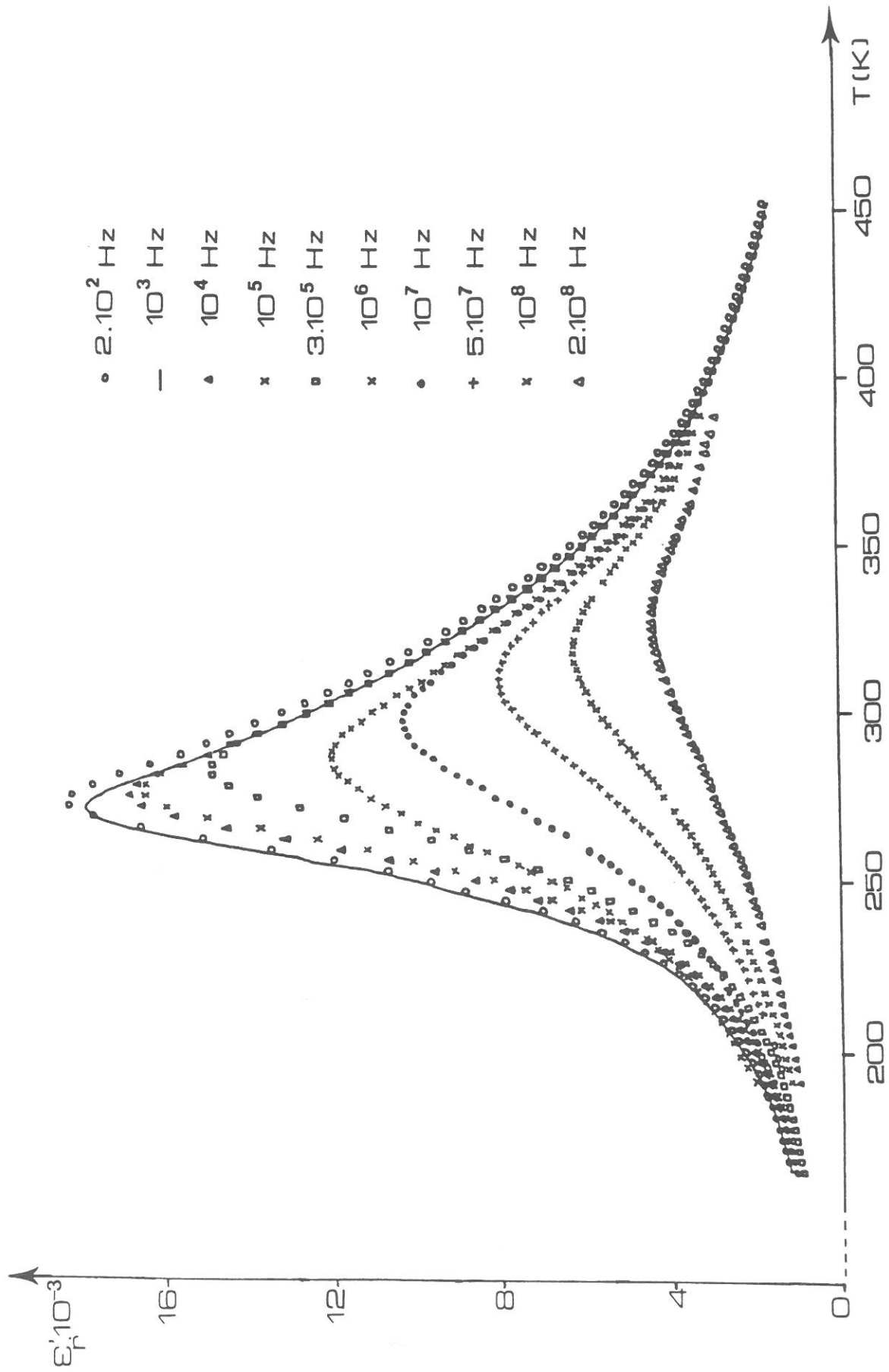


Fig.3 - Variation thermique de ϵ'_r à diverses fréquences pour une céramique de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$.

présence autour du cation M^{3+} d'octaèdres fluorés, soit isolés, soit formant des chaînes simples ou ramifiées, soit encore couplés par l'intermédiaire d'une arête (7, 8, 9, 10, 11, 12).

La figure 4, montre schématiquement l'évolution du réseau cristallin de AMF_5 à celui de $A_3M_2F_{12}$ puis à celui de $A_5M_3F_{19}$: les chaînes ramifiées qui existent dans AMF_5 disparaissent, les octaèdres satellites deviennent isolés, et la chaîne centrale est remplacée par des files d'ions Pb^{2+} entourés de deux ions F^- . Les environnements fluorés des cations A^{2+} varient de 8 à 11.

I-F- BASES RELATIVES A LA PREVISION DE LA FERROELECTRICITE

Lors d'une transition de la forme non polaire à la forme polaire, il se produit des déplacements atomiques. Ces déplacements, de faible amplitude (environ 1 Å), se font le long de la direction de l'axe polaire ou donnent une résultante le long de ce même axe. De plus S.C. Abrahams et al. ont mis en évidence une relation empirique ([AKJ]) reliant la température de Curie ferroélectrique T_C aux déplacements atomiques Δz :

$$T_C (K) = K/2k (\Delta z)^2 (\text{Å}) \approx 2.10^4 (\Delta z)^2 (\text{Å}) \quad [AKJ]$$

(K est une constante de force; k est la constante de Boltzman)

Ainsi, l'examen minutieux des positions atomiques dans le réseau cristallin polaire peut conduire à la prédiction de la ferroélectricité dans le cristal correspondant (13).

La prédiction relative à la ferroélectricité dans $BaTiO_3$ peut être donnée à titre d'exemple. $BaTiO_3$ appartient à la famille ABO_3 de type perovskite. La structure de la phase centrosymétrique, non polaire, au dessus de $T_C \approx 400$ K est celle de la perovskite cubique idéale, avec un paramètre de maille $a_{\text{cub.}} \approx 4$ Å (Fig. 5). Lorsque la température diminue, une phase polaire de symétrie quadratique (groupe ponctuel 4mm) apparaît pour $283 \leq T \leq 400$ K avec

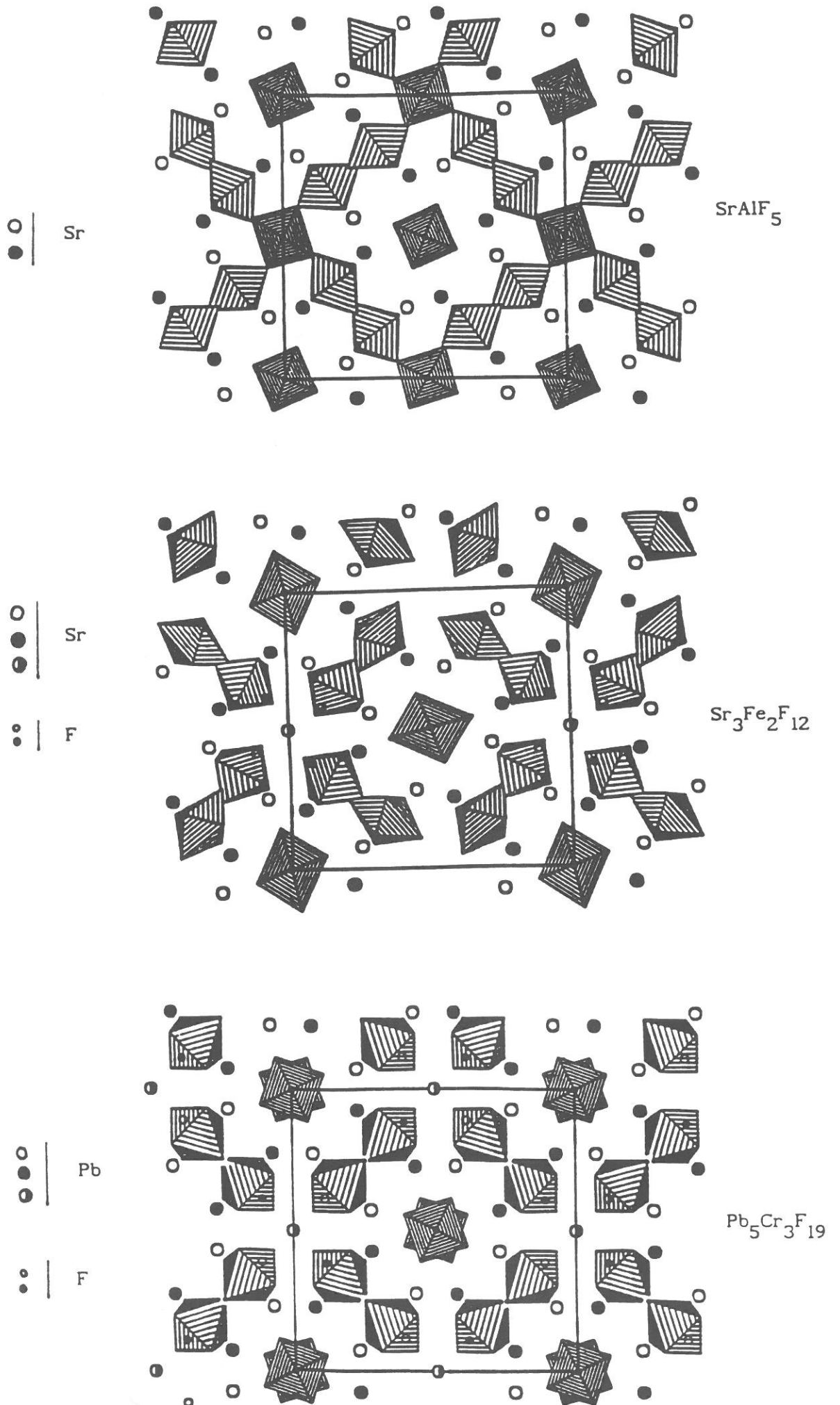


Fig.4 - Projection du réseau cristallin selon xOy ; évolution de SrAlF_5 à $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ puis à $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$.

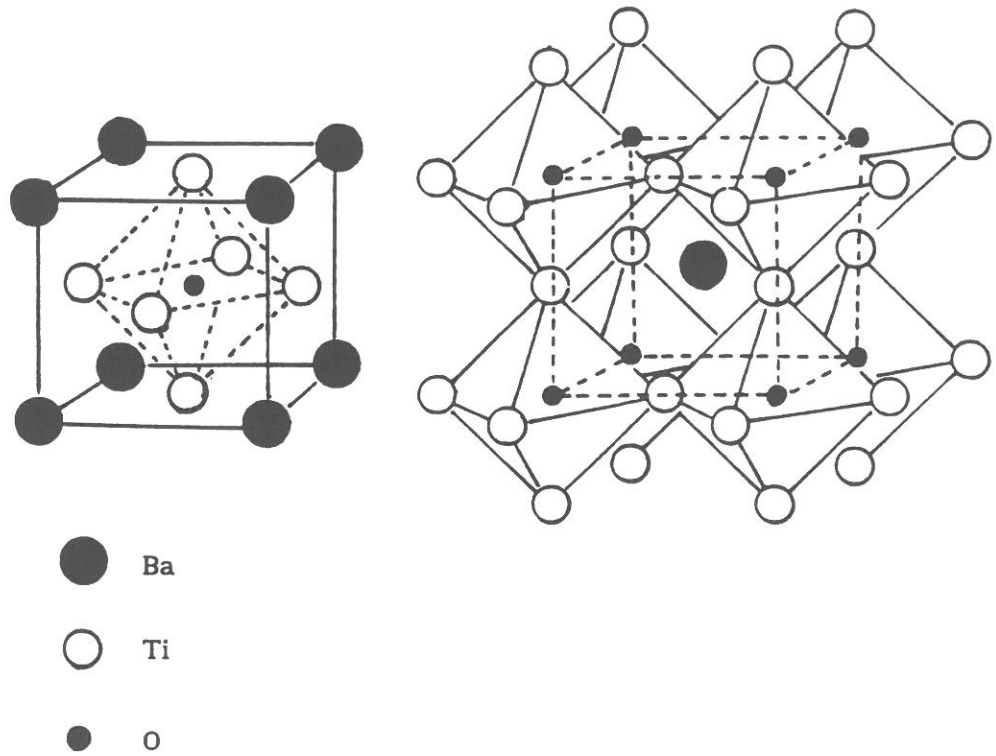


Fig.5 - Réseau cristallin de la perovskite ABO_3 .

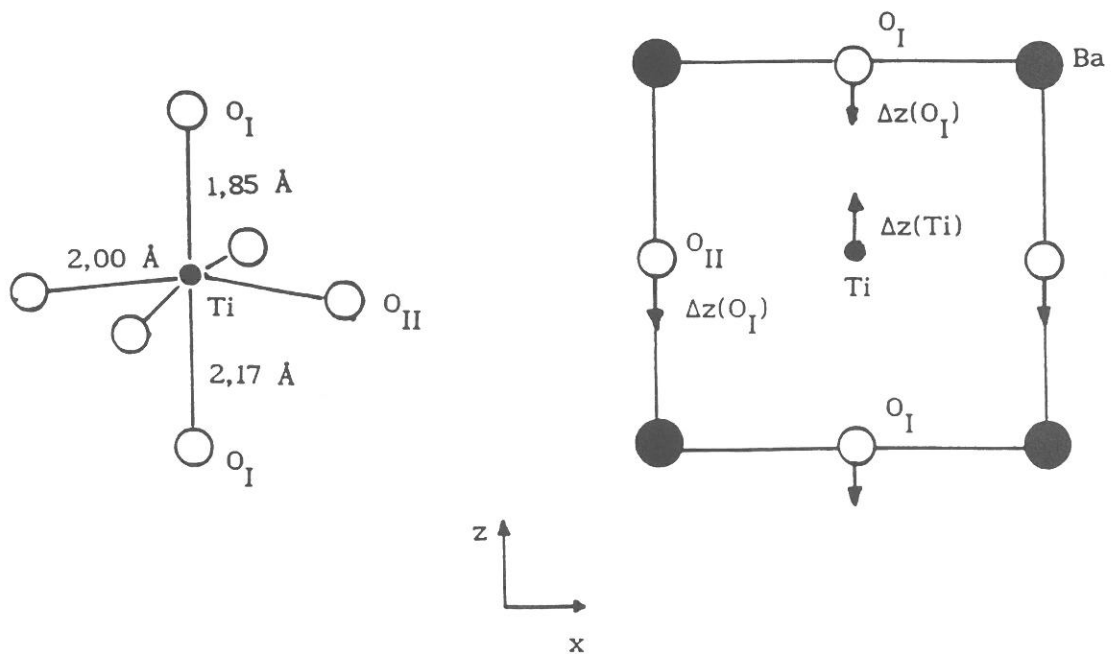


Fig.6 - Déformation de l'octaèdre et projection de la maille élémentaire quadratique de $BaTiO_3$ sur le plan xOz .

des paramètres cristallins $a_{\text{quadr.}} \approx 3,990 \text{ \AA}$ et $c_{\text{quadr.}} \approx 4,035 \text{ \AA}$ (à 300 K).

Le passage de la symétrie cubique (paraélectrique) à la symétrie quadratique (ferroélectrique) s'accompagne d'une distorsion des octaèdres (Fig. 6) et d'un déplacement Δz de l'atome de titane hors du centre de gravité de l'octaèdre. La valeur de T_c calculée par la relation de [AKJ] est en assez bon accord avec la valeur expérimentale. La légère différence entre les deux valeurs provient d'une part de l'incertitude sur les positions atomiques, d'autre part de la valeur de la constante K qui varie légèrement selon la nature et l'environnement de chaque atome.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-A- SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX

II-A-1- Produits de départ

SrF_2 , BaF_2 et PbF_2 sont des produits Merck titrant 99,9 % de pureté. Ils sont préalablement desséchés sous vide primaire à 473 K pendant dix heures.

Les fluorures MF_3 ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \dots$) sont préparés au L.C.S. par fluoration des chlorures correspondants. TiF_3 est un produit commercial retraité sous courant de HF à 770 K. Les fluorures MF_3 ($M = \text{Ga}, \text{In}$) sont préparés à partir des oxydes correspondants soumis à l'action d'une solution de HF à 40%. Après évaporation à 370 K environ le produit résultant, $\text{MF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, est dégazé sous-vide dynamique à 570 K. Les fluorures GaF_3 et InF_3 sont enfin obtenus purs par traitement sous fluor à 770 K.

Le fluorure AlF_3 est préparé selon le procédé suivant. L'oxyde Al_2O_3 est au préalable dissout dans NH_4HF_2 porté à fusion dans un creuset de platine. Après évaporation complète de la solution au bain de sable, le fluorure $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ainsi obtenu est chauffé 2 heures à 473 K, puis 2 heures à 773 K et enfin 5 heures à 1073 K, sous azote sec. AlF_3 anhydre est ensuite obtenu par traitement sous vide à 473 K pendant dix heures.

II-A-2- Méthodes de préparation

II-A-2-a- Préparation des poudres

Les diverses poudres sont préparées par réaction à l'état solide. Le mélange stœchiométrique des produits de départ est pesé et broyé en boîte à gants sèche, puis introduit dans un tube d'or. Celui-ci est dégazé sous vide à 425 K pendant deux heures. Après retour à température ambiante, de l'azote sec est introduit dans le tube afin d'éviter toute hydrolyse lors de la chauffe à haute température. Le tube est ensuite scellé. Les conditions relatives aux traitements thermiques seront précisées ultérieurement. L'absence d'une éventuelle fuite est contrôlée par pesée avant et après traitement thermique.

II-A-2-b- Préparation des céramiques

La poudre issue de la synthèse est rebroyée finement au mortier d'agate, puis pressée sous 0,1 GPa pendant une minute sous forme d'un disque de 8 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur environ. La pastille, après dégazage pendant 2 heures à 425 K, est ensuite frittée en tube scellé d'or sous azote sec pendant deux heures à des températures variant de 873 à 923 K dans le cas des composés du plomb, et à 973 K pour les composés alcalino-terreux.

II-A-2-c- Préparation des monocristaux

Diverses techniques de croissance ont été envisagées:

- croissance à partir de l'état fondu: cette méthode consiste à fondre le matériau à cristalliser, puis à refroidir lentement à des vitesses variant de 0,5 à 10 deg.h⁻¹.
- croissance par la méthode de Bridgmann: le composé fondu est refroidi lentement jusqu'à solidification totale par déplacement du creuset (1 mm.h⁻¹) relativement à un gradient de température (30 deg.cm⁻¹) (14).
- croissance en flux: celle-ci consiste à dissoudre le matériau dans un solvant approprié, fondant à température généralement plus basse que celle du matériau. La cristallisation se produit lorsque la solution atteint une sursaturation critique obtenue par refroidissement lent.

Dans tous les cas, le mélange est préalablement broyé et introduit en boîte à gants sèche soit dans un creuset en platine à 10 % de rhodium, soit dans un creuset en or selon la méthode utilisée. Après dégazage à 423 K pendant 5 heures le creuset est scellé sous azote sec.

II-B- METHODES D'ANALYSE

II-B-1- Analyse radiocristallographique

II-B-1-a- Analyse sur poudre à température ambiante

L'analyse radiocristallographique sur poudre par diffractomètre à compteur, est réalisée à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anthicathode de cuivre. Cette méthode est commode, elle permet de différencier les diverses phases d'un mélange et de délimiter leur domaine d'existence. Les diffractogrammes effectués entre 5 et 60 degrés en 2θ sont étalonnés à l'aide de silicium de haute pureté. Des spectres de Guinier-Hägg sont également utilisés pour mieux mettre en évidence les raies de faible intensité. Les paramètres de la maille sont affinés par la méthode des moindres carrés.

II-B-1-b- Analyses préliminaires sur poudre à différentes températures

Pour les basses températures, allant de 77 à 300 K, la cellule est sous vide dynamique et elle est entourée d'un cryostat équipé d'une fenêtre transparente aux rayons X. Les diffractogrammes sont effectués en chauffe par palier à diverses températures.

En haute température l'évolution thermique du spectre de diffraction X est suivie au moyen d'une chambre Guinier-Simon. Cet appareil permet l'enregistrement photographique en continu du spectre d'un échantillon en fonction de la température. La poudre est placée dans un capillaire en quartz de 0,3 mm de diamètre, scellé sous atmosphère appropriée.

II-B-1-c- Analyses fines sur poudre avec cycles thermiques

L'étude de certaines phases présentant de très faibles distorsions ou dont le spectre possède des raies de surstructure de très faible intensité ne peut être menée à bien que grâce à l'utilisation d'un appareillage de très haute définition. La détermination des diagrammes thermiques nécessite en outre un équipement programmé en température.

L'appareillage utilisé est une chambre de Guinier à anticathode de cuivre équipée d'un monochromateur de Ge (Fig.7). L'échantillon est déposé par tamisage sur un support rotatif afin d'obtenir un moindre fond continu et une très bonne sensibilité de mesure. Les expériences sont effectuées soit sous vide, soit sous hélium de 15 à 650 K avec des vitesses allant de 0,5 à 600 deg.h^{-1} en chauffe et de 0,5 à 160 deg.h^{-1} au refroidissement. Les spectres de diffraction X sont enregistrés sur films photographiques; ces derniers sont dépouillés grâce à l'utilisation d'un photomètre programmé (15, 16).

Ces diverses expériences ont nécessité plusieurs stages au Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Tübingen (Allemagne) sous la direction du Professeur J. IHRINGER.

II-B-1-d- Analyses sur monocristal à température ambiante et à basse température

Les études sur monocristal sont effectuées à l'aide de plusieurs techniques, conduisant à l'obtention des diagrammes de Laue, de Bragg, et de Weissenberg. Elles permettent la détermination du groupe d'espace et des paramètres de la maille élémentaire. Une étude à 77 K a été réalisée au Laboratoire de Chimie Inorganique de Lund (Suède) lors d'un stage effectué sous la direction du Professeur J. ALBERTSSON. Une photographie de

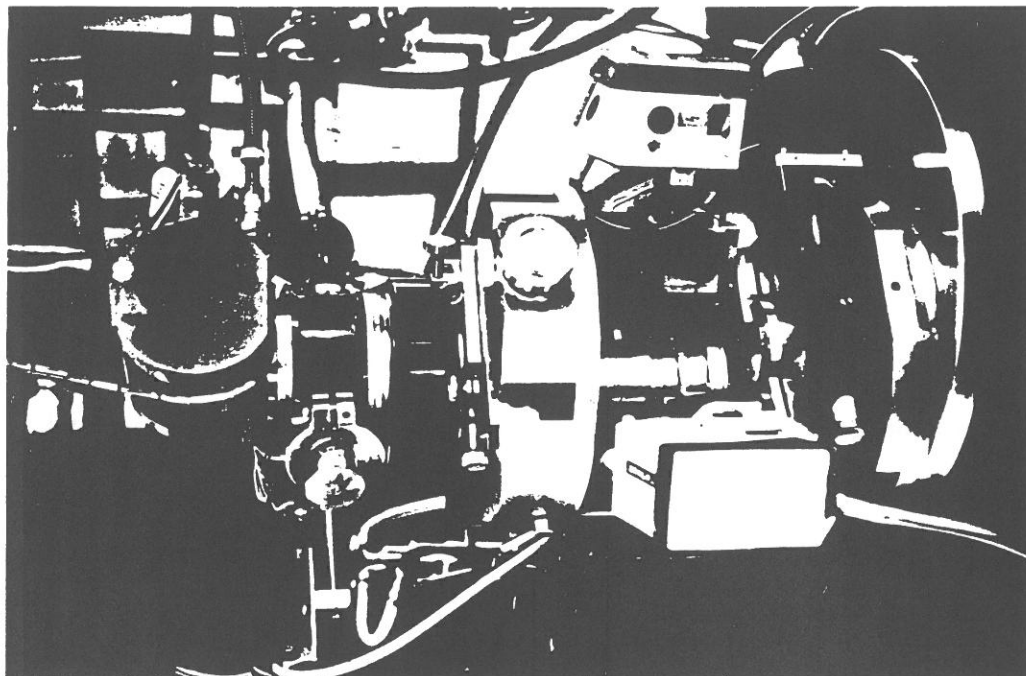
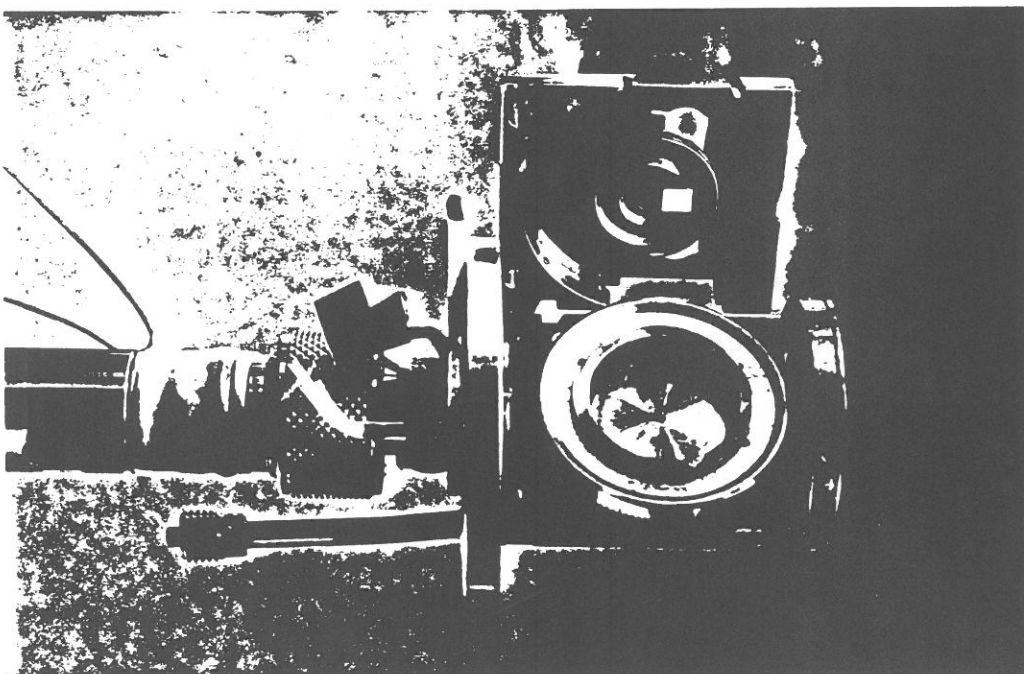


Fig.7 - Chambre de Guinier automatisée pour des températures allant de 4 à 650 K et pour des vitesses variant de 0,5 à 160 deg.h⁻¹.

l'appareillage utilisé est donnée à la figure 8.

II-B-2- Analyses thermiques

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) permet de détecter des phénomènes thermiques (points de fusion, eutectiques, ...) et d'en préciser les températures. La micro-ATD et la microcalorimétrie visent à mettre en évidence des transitions de phases mettant en jeu moins d'énergie et à déterminer les variations d'enthalpie et d'entropie correspondantes.

Les mesures sont effectuées de 77 à 1200 K. Les produits sont en tubes de platine scellés sous azote sec. Les vitesses de chauffe et de refroidissement varient de 0,2 à 10 K.mn⁻¹.

II-B-3- Analyse par diffraction électronique

L'étude par diffraction électronique est réalisée en transmission à l'aide d'un microscope électronique JEOL 2000 FX équipé d'un porte échantillon double tilt ($\pm 45^\circ$). Les cristaux sont broyés dans un mortier d'agate, mis en suspension dans l'alcool éthylique, puis déposés sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone à trous.

II-B-4- Analyse par microscopie électronique à balayage

Les examens micrographiques sont effectués soit sur des échantillons de poudre, soit sur des surfaces brutes de rupture de céramiques recouvertes d'une fine couche métallique conductrice. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage ETEC de TYPE AUTOSCAN sous tension de 20 kV. Il est ainsi possible de déterminer la taille des grains, la distribution de taille ainsi que la microstructure des céramiques.

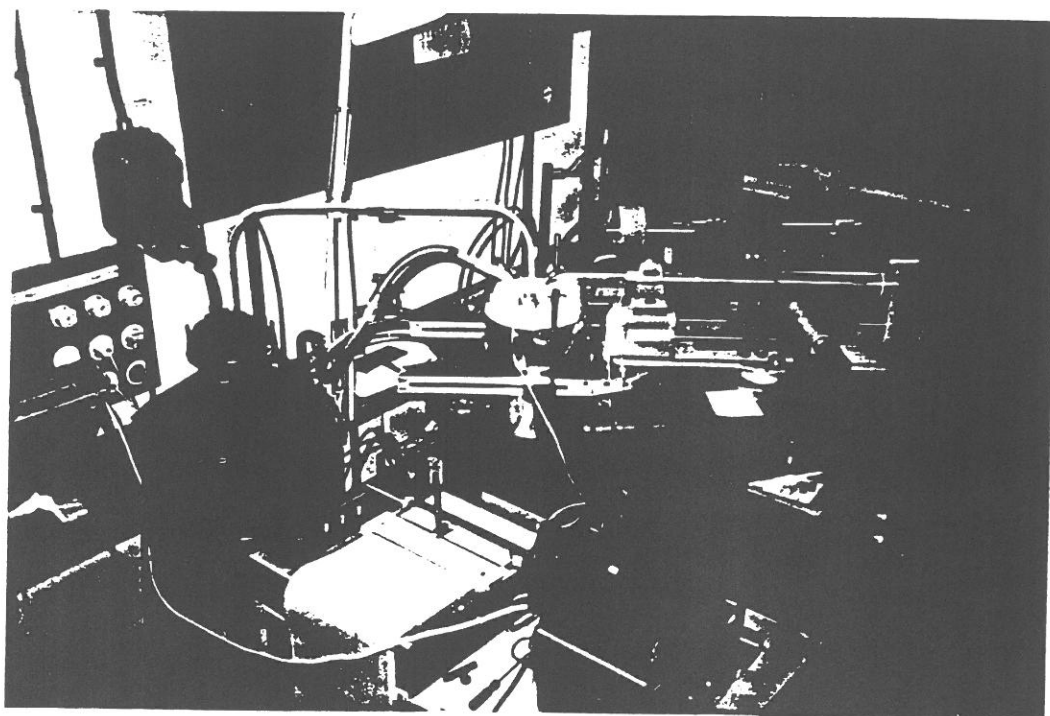


Fig.8 - Chambre de Weissenberg pour des températures allant de 77 à 300 K.

II-B-5- Analyse par microsonde Auger

La détermination de la composition chimique superficielle d'un matériau peut être obtenue par l'examen des spectres d'émission d'électrons Auger des atomes superficiels émetteurs (quelques nm en profondeur). Les analyses sont effectuées sur les surfaces polies de cristaux ou de céramiques noyées dans une résine.

II-C- DETERMINATION DES MASSES VOLUMIQUES

Les masses volumiques sont déterminées par une méthode de poussée hydrostatique mise au point au L.C.S. Le liquide utilisé est soit l'eau, soit le bromobenzène, soit l'orthophtalate de diéthyle (17).

II-D- TEST D'OPTIQUE NON LINEAIRE SUR POUDRE

Les essais de doublage de fréquence ont été effectués sur poudre grâce à une méthode semblable à celle développée par S.K. KURTZ et T.T. PERRY (18), soit au " Philips Laboratories " (New-York), soit à l'Université de Pennsylvania State (U.S.A.). Ils permettent de comparer le rendement harmonique en optique non linéaire du matériau à celui du quartz pris comme référence.

II-E- ETUDE OPTIQUE EN LUMIERE POLARISEE

II-E-1- Utilisation du microscope polarisant

Le microscope polarisant dérive d'un microscope optique courant par adjonction de deux dispositifs polarisants de part et d'autre de l'échantillon. Le polariseur (P) est placé en monture tournante devant le condenseur entre la source lumineuse et l'échantillon. L'analyseur (A) se

trouve au-dessus de la platine du microscope entre l'échantillon et l'oculaire.

Le microscope étant situé devant l'observateur et orienté " Nord-Sud ", le polariseur ne laisse passer que les ondes lumineuses dont la direction de vibration est dans un plan vertical " Est-Ouest ". Le plan de passage des ondes lumineuses dans l'analyseur est orienté " Nord-Sud ". Dans le cas habituel, le cristal est observé de façon à le placer au maximum d'éclairement une des branches de son indicatrice (projection des deux axes de l'ellipsoïde des indices sur le plan d'observation) est orientée " Nord-Est-Sud-Ouest ", c'est-à-dire à 45° de la position précédente.

La figure 9 montre le microscope polarisant utilisé (LEITZ - ORTHOLUX II POL) ainsi que ses accessoires.

II-E-2- Visualisation des parois de domaines en lumière polarisée

L'observation des cristaux au microscope en lumière polarisée est un moyen très sensible pour visualiser les domaines ferroélastiques ou ferroélastiques-ferroélectriques et pour détecter une transition de type ferroélastique-prototype. L'échantillon à faces parallèles et de faible épaisseur ($e < 0,1$ mm) est préalablement poli.

II-E-3- Mesure de la biréfringence

La répartition dans l'espace des indices d'un cristal biréfringent est caractérisée par son ellipsoïde des indices. Pour les cristaux de symétries triclinique, monoclinique et orthorhombique, il s'agit d'un ellipsoïde généralisé dont les trois axes principaux ont des longueurs différentes. Il existe dans ce cas deux sections circulaires de l'ellipsoïde donc deux axes optiques: ces cristaux sont biaxes. Pour les systèmes plus symétriques dits

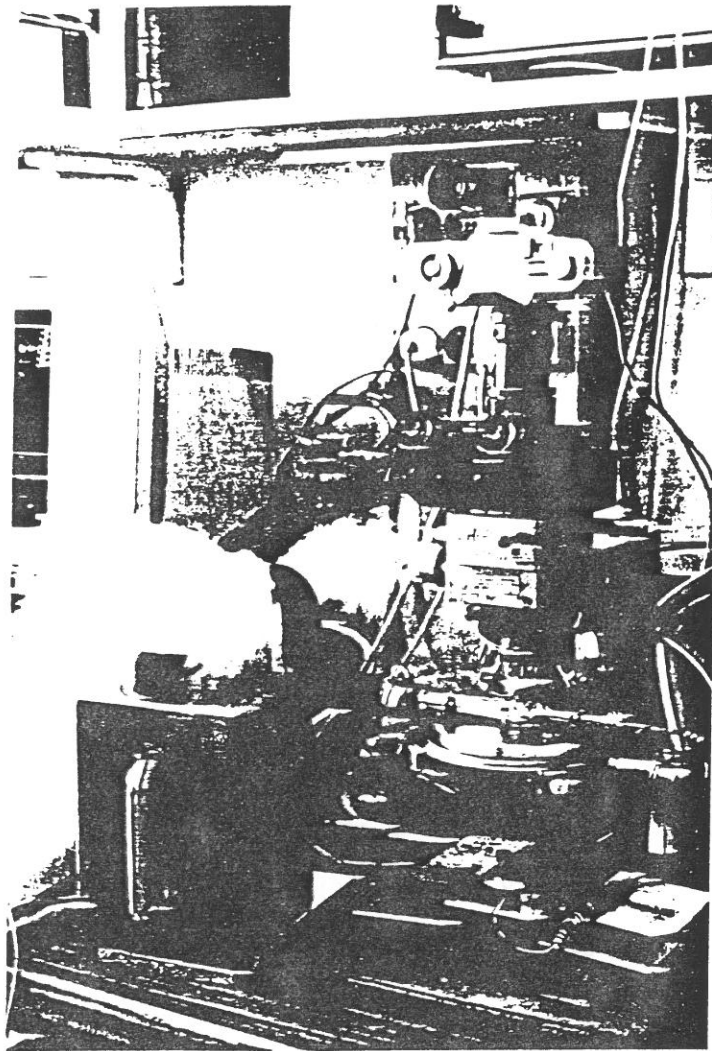


Fig.9 - Microscope polarisant et ses accessoires.

uniaxes (quadratique, trigonal et hexagonal) l'ellipsoïde est de révolution autour de l'axe optique. La section de l'ellipsoïde par le plan d'observation est donc en général une ellipse dont les demi-axes n_o et n_e définissent les indices ordinaire et extraordinaire du cristal dans le plan d'observation. La biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$ est mesurée au moyen d'un compensateur à lame basculante de type BERECK. La valeur de la différence de marche entre les rayons ordinaire et extraordinaire est $\Gamma = e \cdot \Delta n$ (e est l'épaisseur du cristal). L'échantillon est orienté de telle façon que son axe lent soit perpendiculaire à l'axe lent du compensateur. Un filtre interférentiel sélectionne une radiation verte ($\lambda = 543$ nm). L'évolution thermique de Δn subit, comme celle de la permittivité, une discontinuité lors d'une transition.

II-E-4- Etudes en fonction de la température

Les variations thermiques de la structure en domaines et de la biréfringence sont suivies:

- soit sous courant d'azote sec grâce à l'utilisation d'une platine chauffante LEITZ pour les hautes températures (300 à 1300 K),
- soit sous courant d'azote sec refroidi par passage dans de l'azote liquide, dans une cellule de basse température en verre pour des observations au-dessous de la température ambiante (77 à 300 K).

II-F- MESURES DIELECTRIQUES

II-F-1- Echantillons

Les mesures de la capacité C , des pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ et de la résistance ou de la conductance sont effectuées aussi bien sur céramique que

sur monocristal. Les faces parallèles de l'échantillon sont polies puis recouvertes d'électrodes conductrices (Au ou Ag) obtenues soit par pulvérisation cathodique, soit par dépôt d'une fine couche par l'intermédiaire d'une laque.

II-F-2- Appareil de mesure

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un pont automatique de capacité, Wayne-Kerr B905 ou Wayne-Kerr 6425 (Fig.10) à des fréquences comprises entre 20 et 3.10^5 Hz.

II-F-3- Cellule de mesure

L'échantillon est placé entre deux électrodes cylindriques, créant ainsi un condensateur plan. Ces électrodes en nickel sont électriquement isolées et situées à l'intérieur d'un tube en silice qui permet de réaliser les mesures sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Un piège à azote liquide est incorporé au voisinage immédiat de l'échantillon afin de limiter au maximum les risques d'hydrolyse des fluorures aux plus hautes températures (Fig.10). Pour des mesures allant de 77 à 500 K, la cellule est entourée d'un cordon chauffant, l'ensemble baignant dans un vase Dewar rempli d'azote liquide; un four est utilisé pour les températures supérieures à la température ambiante (300 à 1000 K). La programmation en température est assurée par un régulateur Eurotherm 818 à des vitesses variant de 0,1 à 5 deg.h^{-1} .

Les mesures en température et en fréquence des permittivités ϵ'_r et ϵ''_r , de $\text{tg}\delta$, de la résistivité ou de la conductivité sont ainsi automatisées; les courbes correspondantes sont tracées grâce à un programme mis au point au L.C.S. par A. Largeteau.

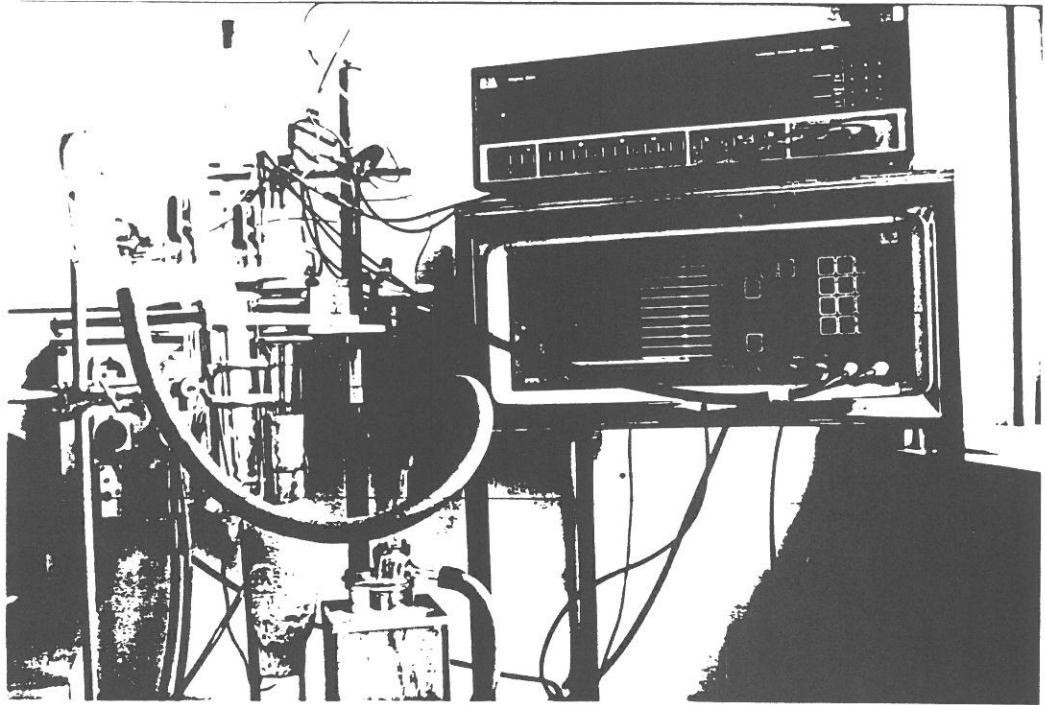


Fig.10 - Cellule et ponts de mesures diélectriques.

CHAPITRE III

PREVISION DE LA FERROELECTRICITE DANS LES PHASES FLUOREES
DE TYPE SrAlF_5 OU $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$

Les bases relatives à la prévision de la ferroélectricité décrites au sous-chapitre I-F sont appliquées ici au cas des fluorures SrAlF_5 et $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$.

III-A- COMPOSE SrAlF_5

SrAlF_5 cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace I4 et les paramètres cristallins $a = 14,09 \text{ \AA}$ et $c = 7,17 \text{ \AA}$. Le réseau comporte deux types de chaînes d'octaèdres associés par les sommets. L'une est simple, l'autre est ramifiée. Les atomes de strontium entourent la chaîne simple, l'ensemble ainsi formé s'insérant dans les cavités formées entre les chaînes ramifiées (Fig.11) (7).

L'ensemble des coordonnées atomiques $x \ y \ z$ peut être relié à un second ensemble $x' \ y' \ z'$ tel que $x \ y \ z = x' \ y' \ z' + \Delta$. La transformation est telle que le sens de z pour chaque atome est inversé. Un tel renversement le long de l'axe polaire est équivalent au renversement de la polarisation spontanée. SrAlF_5 est ainsi ferroélectrique de point de vue structural. La valeur du plus grand déplacement de l'atome de l'aluminium par rapport aux atomes de fluor correspondants est $\Delta z = 0,185 \text{ \AA}$. Cette valeur reportée dans la relation [AKJ] permet d'obtenir $T_c(\text{prédite}) \approx 685 \text{ K}$ et $P_s(\text{prédite}) \approx 48.10^{-2} \text{ C.m}^{-2}$ (19).

III-B- COMPOSE $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$

$\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$ cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace polaire I4cm, et les paramètres de maille $a = 14,384 \text{ \AA}$, et $c = 7,408 \text{ \AA}$. Le réseau comporte des octaèdres soit isolés, soit formant des chaînes simples par mise en commun de sommets opposés (Fig.12). Ici encore, il est possible de relier les positions atomiques $x \ y \ z$ à un nouvel ensemble $x' \ y' \ z'$ tel que le

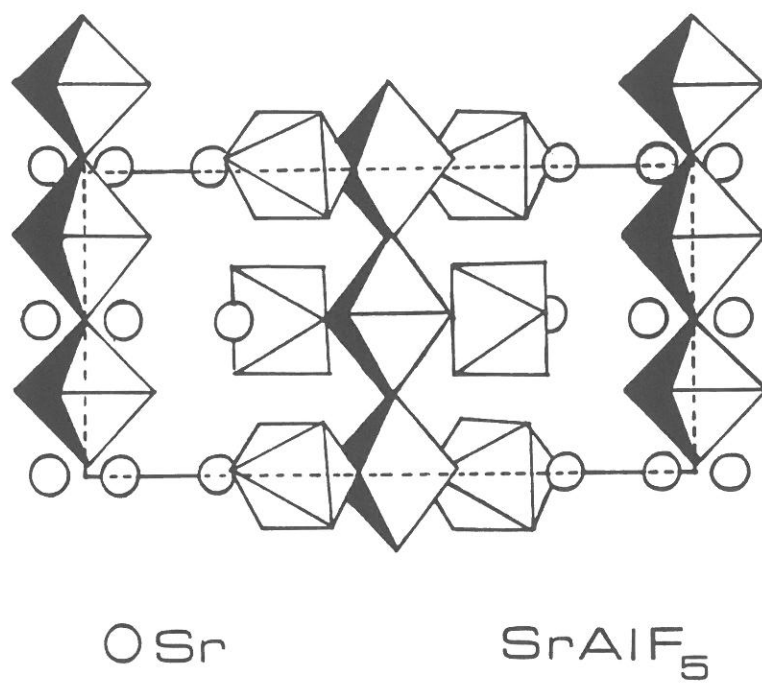


Fig.11 - Projection selon xOz du réseau cristallin de SrAlF_5 .

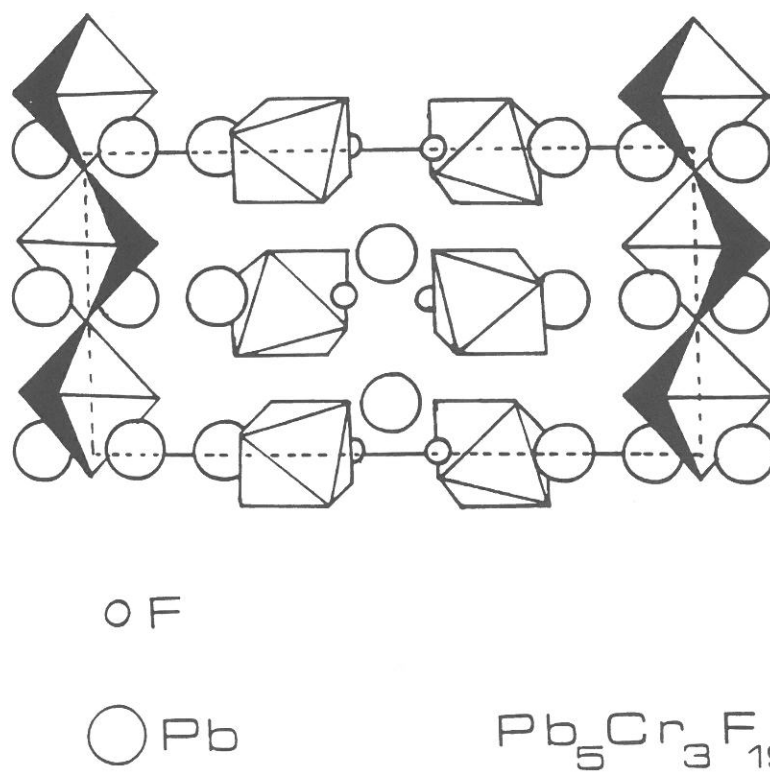


Fig.12 - Projection selon xOz du réseau cristallin de $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$.

passage de l'un à l'autre provoque l'inversion de la polarisation spontanée. La structure est donc ferroélectrique. La température de Curie et la polarisation spontanée, prédites à partir de la relation [AKJ], ont pour valeur $T_C(\text{prédite}) \approx 635 \text{ K}$ et $P_S(\text{prédite}) \approx 46.10^{-2} \text{ C.m}^{-2}$ (10).

CHAPITRE IV

TRANSITION DE PHASES ET FERROELECTRICITE DANS QUELQUES PHASES DE TYPE AMF_5
(A = Sr, Ba ; M = Al, Fe, In)

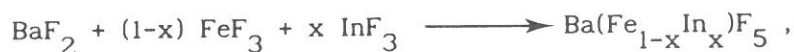
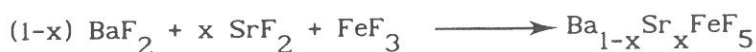
IV-A- CRISTALLOCHIMIE

Les composés définis SrAlF_5 et BaFeF_5 sont préparés par réaction à l'état solide 15 heures à 975 K selon le schéma réactionnel:



(A = Sr ou Ba; M = Al ou Fe)

Les solutions solides étudiées sont préparées suivant les réactions:



par chauffage 15 heures à des températures comprises entre 870 à 970 K.

IV-B- ETUDE DE LA TRANSITION DE PHASES DANS SrAlF_5 ET DANS BaFeF_5

La non centrosymétrie a été tout d'abord confirmée grâce à un test d'optique non linéaire sur poudre: SrAlF_5 est un doubleur de fréquence avec un rendement harmonique voisin de celui du quartz. Un signal piézoélectrique a été également détecté, le coefficient correspondant étant de l'ordre de $0,5.10^{-12} \text{ C.N}^{-1}$. Une transition de phases a été mise en évidence par micro-ATD à 695 K. Il apparaît, par ailleurs, un maximum de ϵ'_r et un minimum de $\text{tg}\delta$ à une température voisine (715 K); ce comportement est bien caractéristique d'une transition ferroélectrique-paraélectrique. De plus les températures calculée à partir de la relation [AKJ] (685 K) et mesurée (695 K) sont en bon accord (19).

BaFeF_5 présente un comportement identique avec une température de Curie, $T_c = 730 \text{ K}$.

IV-C- INFLUENCE DE LA TAILLE DES CATIONS SUR LA TEMPERATURE DE CURIE FERROELECTRIQUE

IV-C-1- Cation hors de l'octaèdre

La ferroélectricité dans les composés de type de AMF_5 est principalement due au déplacement des ions M^{3+} au sein des octaèdres fluorés à sommets communs formant les chaînes simples parallèles à l'axe Oz. Les ions A^{2+} qui entourent ces chaînes participent à l'allongement de ces octaèdres selon l'axe Oz; cet allongement est d'autant plus grand que les ions A^{2+} sont plus volumineux.

Dans le cas de la substitution du strontium au baryum à partir de $BaFeF_5$ ($Ba_{1-x}Sr_xFeF_5$ ($0 \leq x \leq 0,5$)), les paramètres cristallins a et c ainsi que le rapport c/a diminuent quand x croît (Tableau IV); ce résultat est en bon accord avec la variation de taille de Ba^{2+} à Sr^{2+} ($r_{Ba^{2+}} = 1,42 \text{ \AA}$, $r_{Sr^{2+}} = 1,26 \text{ \AA}$ en coordinence 8 (20)). Ces variations entraînent un plus faible déplacement de l'ion M^{3+} hors du centre de gravité de l'octaèdre dans la direction de l'axe polaire Oz et devraient donc provoquer une diminution de T_c . La figure 13 montre que T_c décroît effectivement avec le taux en Sr^{2+} (21).

IV-C-2- Cation en octaèdre

Pour les mêmes raisons que précédemment, le déplacement Δz du cation M^{3+} est d'autant moins aisé que le rayon ionique de M^{3+} est plus important. La figure 13 et le tableau IV montrent en effet que les paramètres de la maille, le rapport c/a et T_c diminuent lorsque x augmente pour la solution solide $Ba(Fe_{1-x}In_x)F_5$ ($0 \leq x \leq 0,5$) ($r_{Fe^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$, $r_{In^{3+}} = 0,790 \text{ \AA}$ en coordinence 6 (20)). La figure 14 montre bien, à titre d'exemple, que les variations thermiques, à 1 kHz, de ϵ'_r et de $tg\delta$ pour une céramique de composition

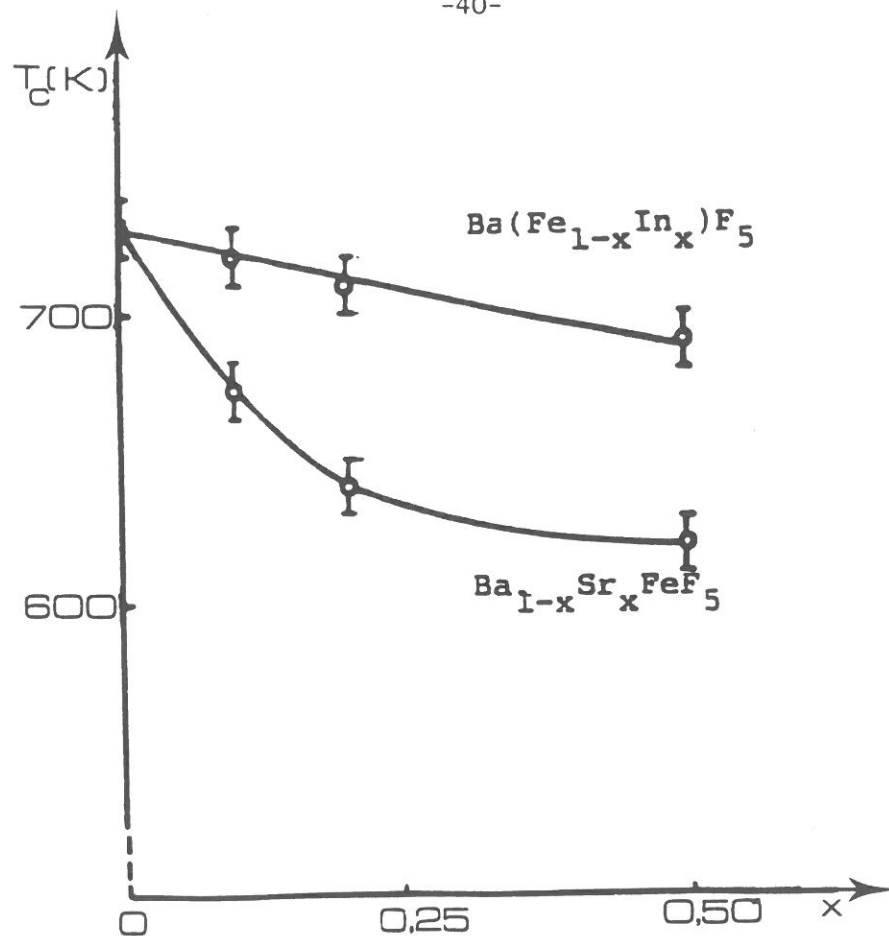


Fig.13 - Variation de la température de Curie en fonction du taux en strontium et en indium.

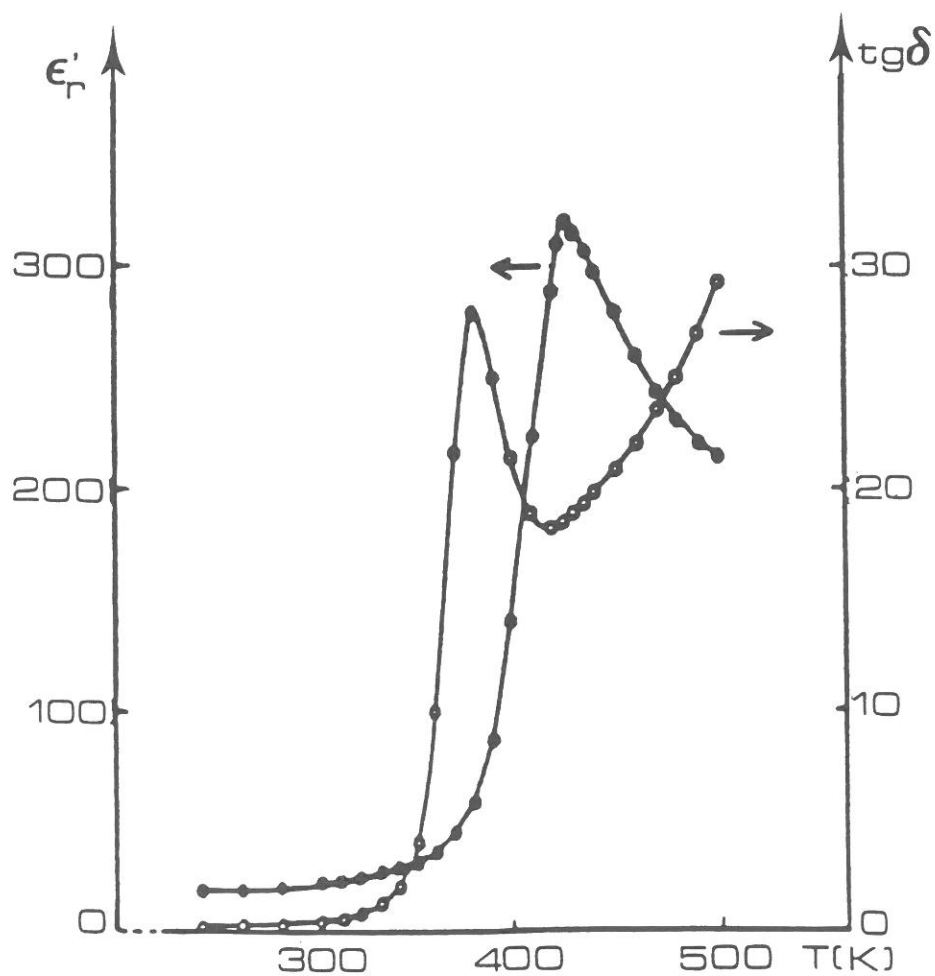


Fig.14 - Variations thermiques de ϵ_r' et de $\text{tg}\delta$ à 1 kHz pour une céramique de composition $\text{BaFe}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{F}_5$.

Tableau IV - Valeurs des paramètres cristallins et du rapport c/a pour
diverses compositions des solutions solides $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{FeF}_5$
et de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)\text{FeF}_5$.

	x	a ($\pm 0,006\text{\AA}$)	c ($\pm 0,003\text{\AA}$)	c/a
$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{FeF}_5$	0	14,920	7,609	0,5100
	0,10	14,902	7,588	0,5092
	0,20	14,871	7,562	0,5085
	0,50	14,704	7,468	0,5079
$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)\text{FeF}_5$	0	14,920	7,609	0,5100
	0,20	14,980	7,628	0,5092
	0,35	15,061	7,642	0,5074
	0,50	15,137	7,659	0,5060

$\text{BaFe}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{F}_5$ sont bien caractéristiques d'un comportement ferroélectrique (21).

IV-C-3- Conclusion

Les phases de type AMF_5 possèdent des propriétés ferroélectriques à température ambiante. La température de Curie croît lorsque la taille de l'ion A^{2+} augmente et que celle de M^{3+} diminue. Ce comportement de type displacif est similaire à celui observé dans les ferroélectriques à octaèdres d'oxygène, par exemple dans les matériaux perovskite: $T_c(\text{BaTiO}_3) = 393 \text{ K}$, $T_c(\text{SrTiO}_3) = 110 \text{ K}$, et $T_c(\text{BaTi}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_3) = 210 \text{ K}$ ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,605 \text{ Å}$; $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,720 \text{ Å}$ en coordinence 6 (20))

CHAPITRE V

TRANSITION DE PHASES ET FERROELECTRICITE DANS QUELQUES PHASES DE TYPE $A_5M_3F_{19}$

(A = Sr, Ba ; M = Ti, V, Cr, Fe, Ga)

Seules les propriétés des fluorures $A_5M_3F_{19}$ ($A = \text{Sr, Ba; } M = \text{Ti, V, Cr, Fe, Ga}$) sont décrites dans ce chapitre; en ce qui concerne les fluoaluminates alcalino-terreux, $\text{Sr}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ a pu être isolé mais aucune transition de phases n'a été détectée.

V-A- PREPARATION

Les fluorures $A_5M_3F_{19}$ ($A = \text{Sr, Ba; } M = \text{Ti, V, Cr, Fe, Ga}$) sont préparés selon le schéma réactionnel:



La préparation de ces composés est effectuée en deux étapes:

- une première chauffe, pendant 15 heures à 770 K, suivie d'une trempe,
- une seconde chauffe, pendant 15 heures à 970 K, suivie d'un refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante.

Les deux traitements thermiques sont entrecoupés d'un broyage en boîte à gants sèche.

V-B- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE ET MESURE DES MASSES VOLUMIQUES

L'analyse radiocristallographique permet tout d'abord de s'assurer de l'état monophasé de chaque composé. Le bon accord entre les masses volumiques mesurée et calculée confirme bien la stœchiométrie. Les paramètres cristallins, la couleur, et les masses volumiques de ces diverses phases sont regroupés au tableau V.1 (22). Une étude partielle effectuée sur monocristal de $\text{Sr}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$ a montré que la vraie maille élémentaire est en réalité quatre fois plus grande que celle de type $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$ avec des paramètres $a' = a\sqrt{2}$ et $c' = 2c$.

Tableau V.1 - Valeurs des paramètres a et c , des masses volumiques,
et coloration des composés $A_5M_3F_{19}$.

Composés	a ($\pm 0,01 \text{ \AA}$)	c ($\pm 0,005 \text{ \AA}$)	coloration	$\rho_{\text{calc.}}$	$\rho_{\text{mes.}}$ ($\pm 0,05 \text{ g.cm}^{-3}$)
$\text{Sr}_5\text{Ti}_3\text{F}_{19}$	14,40	7,328	violet	4,122	4,11
$\text{Sr}_5\text{V}_3\text{F}_{19}$	14,33	7,312	vert	4,212	4,11
$\text{Sr}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$	14,19	7,259	vert	4,342	4,28
$\text{Sr}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$	14,33	7,314	incolore	4,276	4,22
$\text{Sr}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$	14,21	7,272	incolore	4,562	4,45
$\text{Ba}_5\text{Ti}_3\text{F}_{19}$	14,91	7,665	violet	4,646	4,61
$\text{Ba}_5\text{V}_3\text{F}_{19}$	14,88	7,947	vert	4,711	4,62
$\text{Ba}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$	14,72	7,603	vert	4,855	4,78
$\text{Ba}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$	14,78	7,678	incolore	4,814	4,76
$\text{Ba}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$	14,73	7,604	incolore	5,062	4,97

V-C- ETUDES DES TRANSITIONS DE PHASES DES COMPOSES $A_5M_3F_{19}$

V-C-1- Analyse thermique différentielle et mesures diélectriques

Une transition réversible a été mise en évidence à T_c par micro-ATD pour chaque composé. De plus il apparaît un maximum de ϵ'_r et un minimum de $\text{tg}\delta$ à la température de transition. La figure 15 montre à titre d'exemple les variations thermiques de ϵ'_r et de $\text{tg}\delta$, à 1 kHz, pour $\text{Sr}_5\text{Ti}_3\text{F}_{19}$. Ces variations sont caractéristiques d'un comportement ferroélectrique. Le tableau V.2 donne les valeurs de T_c et de la température de fusion T_f des divers composés.

V-C-2- Etude optique

Des cristaux de $\text{Sr}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$ ont été élaborés par refroidissement lent de la phase fondue, en creuset de platine scellé sous azote sec. Ils sont transparents, incolores, et cristallisent sous forme de prismes rectangulaires à base carrée, allongés selon l'axe c de la maille quadratique.

L'étude de l'évolution thermique de la biréfringence $\Delta n = n_o - n_e$ effectuée sous courant d'azote sec laisse apparaître une anomalie entre 680 et 725 K, confirmant l'existence de la transition de phases signalée au tableau V.2 (figure 16) (22).

V-D- VARIATION DE T_c AVEC LA TAILLE DES CATIONS A^{2+} ET M^{3+}

V-D-1- Cations alcalino-terreux

Une augmentation de taille de l'ion A^{2+} (passage de Sr^{2+} à Ba^{2+}) provoque une distorsion plus importante de l'octaèdre MF_6 le long de l'axe Oz. Le déplacement Δz de l'ion M^{3+} hors du centre de gravité de l'octaèdre est ainsi

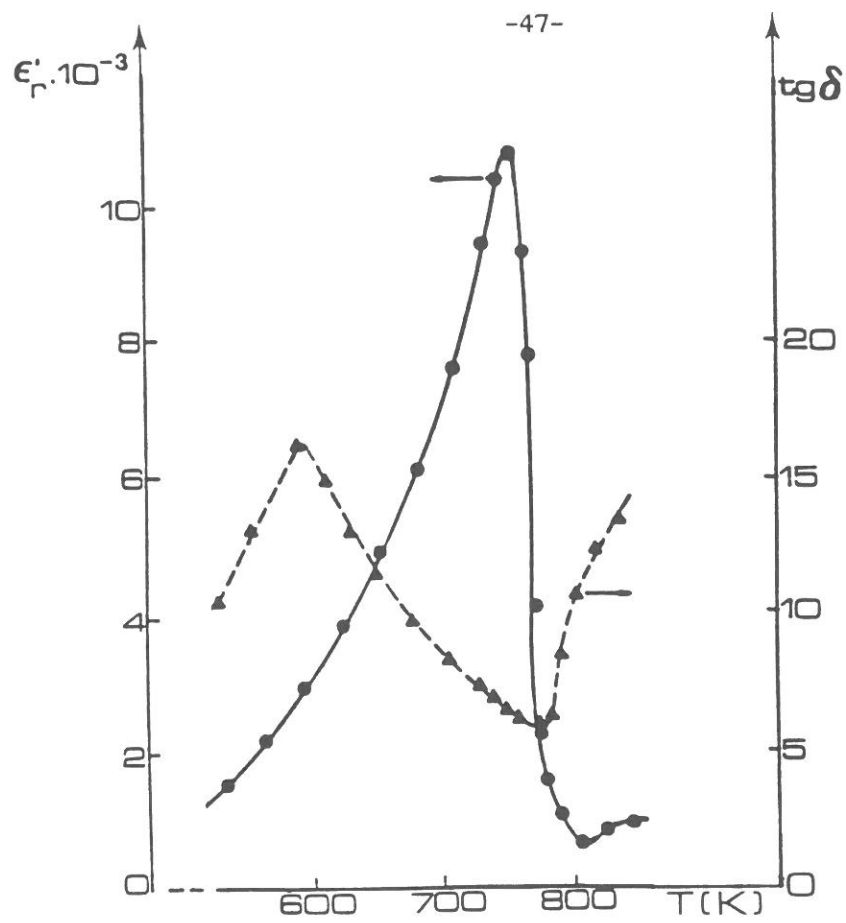


Fig.15 - Variations thermiques de ϵ'_r et de $\text{tg } \delta$ à 1 kHz pour une céramique de $\text{Sr}_5\text{Ti}_3\text{F}_{19}$.

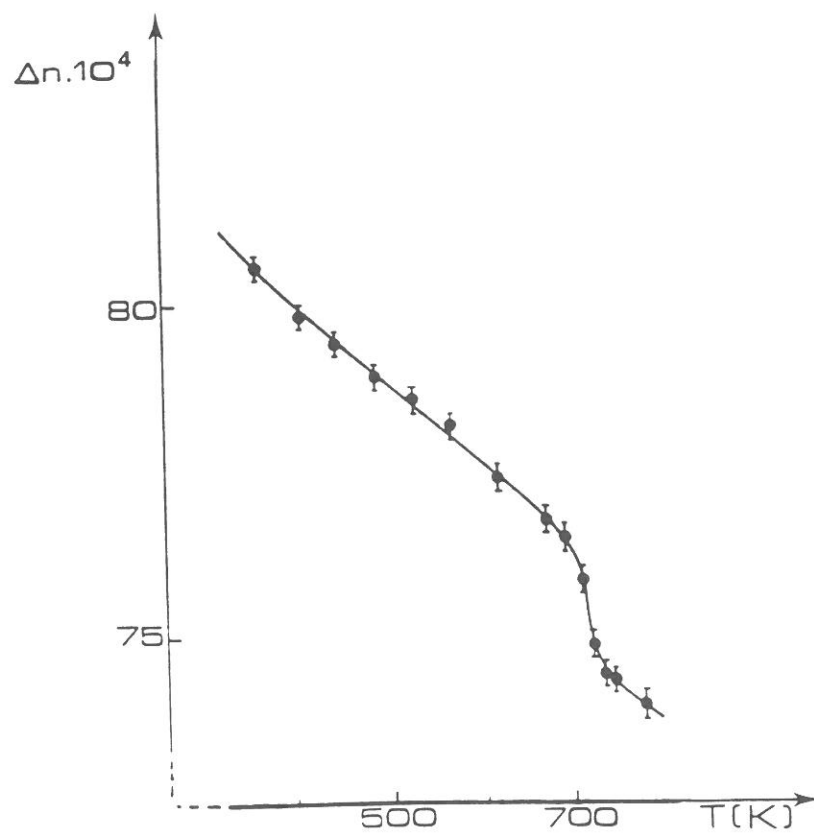


Fig.16 - Evolution thermique de la biréfringence d'un cristal de $\text{Sr}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$.

Tableau V.2 - Valeurs des températures de Curie et de fusion des composés



Composés	T_c (± 10 K)	T_f (± 5 K)
$Sr_5Ti_3F_{19}$	755	980
$Sr_5V_3F_{19}$	735	1090
$Sr_5Cr_3F_{19}$	953	1170
$Sr_5Fe_3F_{19}$	720	1060
$Sr_5Ga_3F_{19}$	893	1130
$Ba_5Ti_3F_{19}$	1005	1180
$Ba_5V_3F_{19}$	1020	1290
$Ba_5Cr_3F_{19}$	1090	1350
$Ba_5Fe_3F_{19}$	960	1215
$Ba_5Ga_3F_{19}$	1070	1210

plus important dans les composés $\text{Ba}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ que dans les composés $\text{Sr}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$. La température de transition devrait donc augmenter des composés du strontium à ceux du baryum. Les résultats expérimentaux reportés au tableau V.2 sont en bon accord avec ces prévisions.

V-D-2- Cations M^{3+}

Pour un même cation A^{2+} une diminution de taille de l'ion M^{3+} facilite son déplacement Δz le long de l'axe Oz. La température de transition devrait ainsi augmenter lorsque $r_{\text{M}^{3+}}$ diminue. Ici encore, les résultats expérimentaux reportés au tableau V.2 confirment les prévisions.

V-E- CONCLUSION

La famille de composés fluorés alcalino-terreux $\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) possède des propriétés ferroélectriques à température ambiante. Différentes études (microcalorimétrie, mesures optiques et mesures diélectriques) ont montré l'existence d'une transition réversible de type ferroélectrique - paraélectrique à T_c . Les propriétés ferroélectriques sont dues principalement aux déplacements de l'ion M^{3+} le long de la direction de l'axe polaire, à partir du centre de gravité de l'octaèdre. La température de Curie croît lorsque la taille de l'ion alcalino-terreux A^{2+} augmente et / ou que celle du cation M^{3+} diminue.

CHAPITRE VI

LES PHASES $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$

(M = Ti, V, Cr, Fe, Ga)

L'étude du système PbF_2 - CrF_3 avait permis antérieurement d'élaborer et de caractériser la phase $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$. Une nouvelle famille de composés $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$) a été mise en évidence. Le fluoaluminate de plomb présente cependant des propriétés très particulières qui seront décrites en détail au chapitre VIII.

VI-A- CRISTALLOCHIMIE ET MESURES DES MASSES VOLUMIQUES

Les fluorures $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$) sont préparés selon le schéma réactionnel:



Les composés sont obtenus par chauffage 15 heures à 825 K en tubes d'or scellés sous azote sec. Le diffractogramme de poudre de chacun des composés s'indexe parfaitement par isotypie avec $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$. Les valeurs des paramètres sont regroupées dans le tableau VI.1. Les masses volumiques mesurées et calculées sont en bon accord avec quatre motifs $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ par maille.

VI-B- TRANSITION DE PHASES

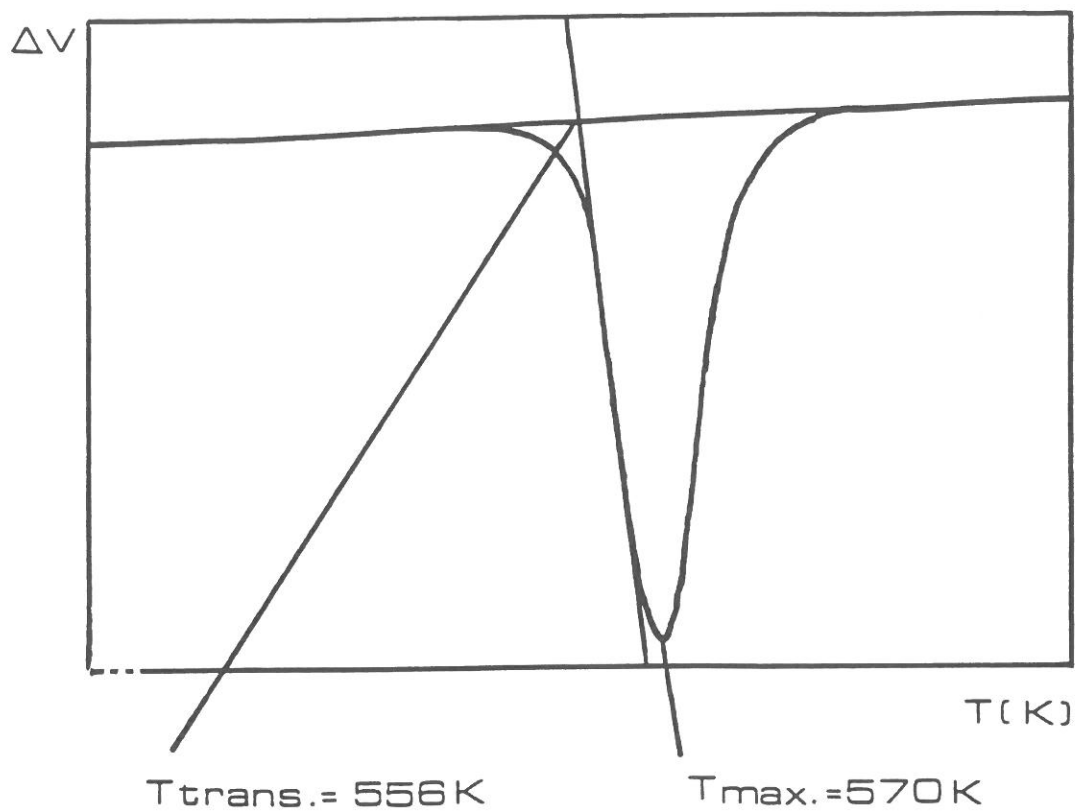
VI-B-1- Microanalyse thermique différentielle et microcalorimétrie

Des mesures thermiques ont été effectuées en tubes de platine scellés sous azote sec de 300 à 800 K. Les diagrammes de micro-ATD présentent tous un maximum réversible avec une hystérèse thermique de l'ordre de 10 degrés. La figure 17 montre à titre d'exemple les diagrammes de microcalorimétrie de $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$ en chauffe et au refroidissement. La détermination des variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS au cours de la transition, pour les composés du chrome et du fer, montre que ces valeurs sont plus élevées lorsque la

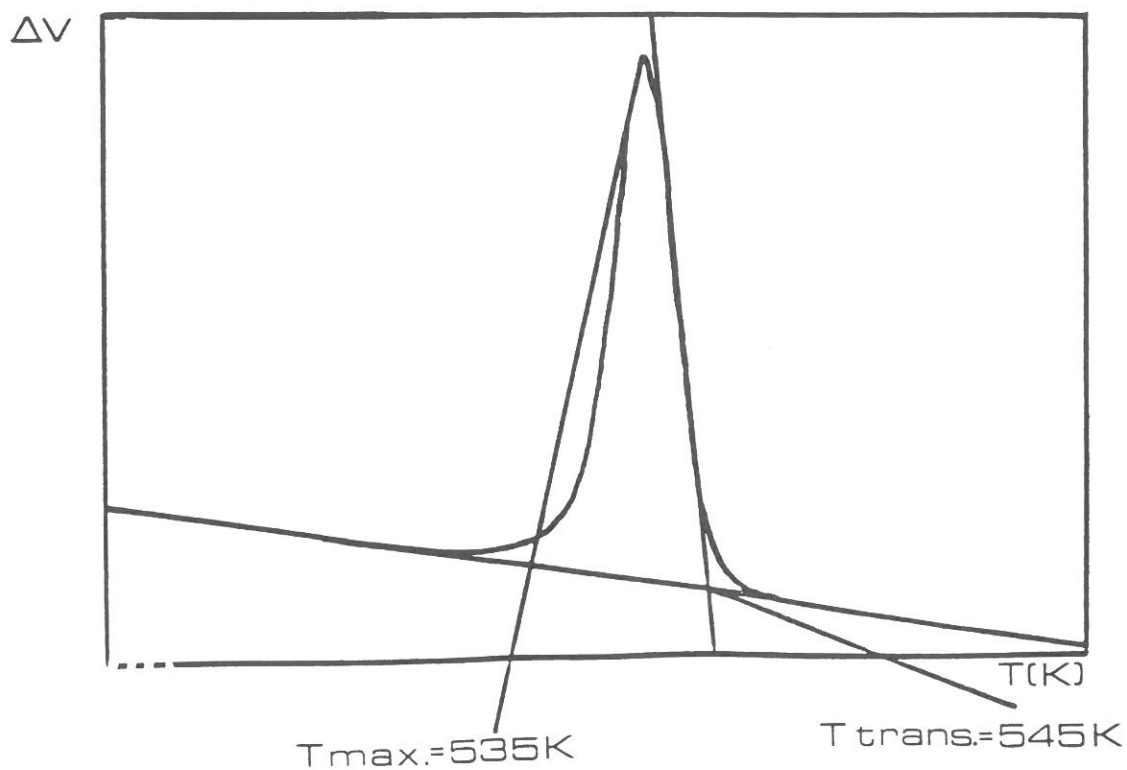
Tableau VI.1 - Valeurs des paramètres cristallins des composés

$\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ à température ambiante.

Composé	a (Å)	c (Å)	c/a
$\text{Pb}_5\text{Ti}_3\text{F}_{19}$	14,650(9)	7,405(5)	0,505
$\text{Pb}_5\text{V}_3\text{F}_{19}$	14,485(9)	7,420(5)	0,512
$\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$	14,384(5)	7,408(2)	0,515
$\text{Pb}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$	14,420(9)	7,440(5)	0,516
$\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$	14,361(9)	7,441(5)	0,518



(a) en chauffe.



(b) au refroidissement.

Fig.17 - Diagrammes de μ -calorimétrie du composé $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$.

taille du cation M^{3+} est plus forte ($\Delta H = 9,4 \pm 0,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta S = 17,2 \pm 0,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$; $\Delta H = 13,5 \pm 0,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta S = 18,6 \pm 0,9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour $\text{Pb}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$) (26).

VI-B-2- Etude par diffraction X en température sur poudre

Les paramètres cristallins varient brutalement à la température de transition, avec une augmentation du paramètre a et une diminution de c de la maille quadratique, en chauffe. Les deux phases quadratiques de basse et haute températures coexistent sur quelques degrés à la transition. La figure 18 montre à titre d'exemple les variations thermiques de a , de c et du volume de la maille élémentaire obtenues pour le composé $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$ (23).

VI-B-3- Etude optique sur cristal de composition $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$

Des monocristaux de $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$ ont été obtenus par une méthode de croissance de type Bridgman en tube scellé de platine. Ils sont transparents, de couleur verte et se présentent sous forme de baguettes prismatiques à base carrée.

L'évolution thermique de la biréfringence $\Delta n(110)$ a été suivie sous courant d'azote sec de 300 à 600 K (Fig.19). Une forte discontinuité, s'accompagnant d'une inversion du signe optique, apparaît à la température de transition. Une hystérèse thermique de l'ordre de 20 K est observée entre la chauffe et le refroidissement; de plus les deux phases haute et basse températures coexistent au voisinage de T_c (23).

VI-B-4- Mesures diélectriques

Les mesures diélectriques en fonction de la température sont effectuées sur céramique, sous vide dynamique et à des fréquences variant de 10^2 à 10^5

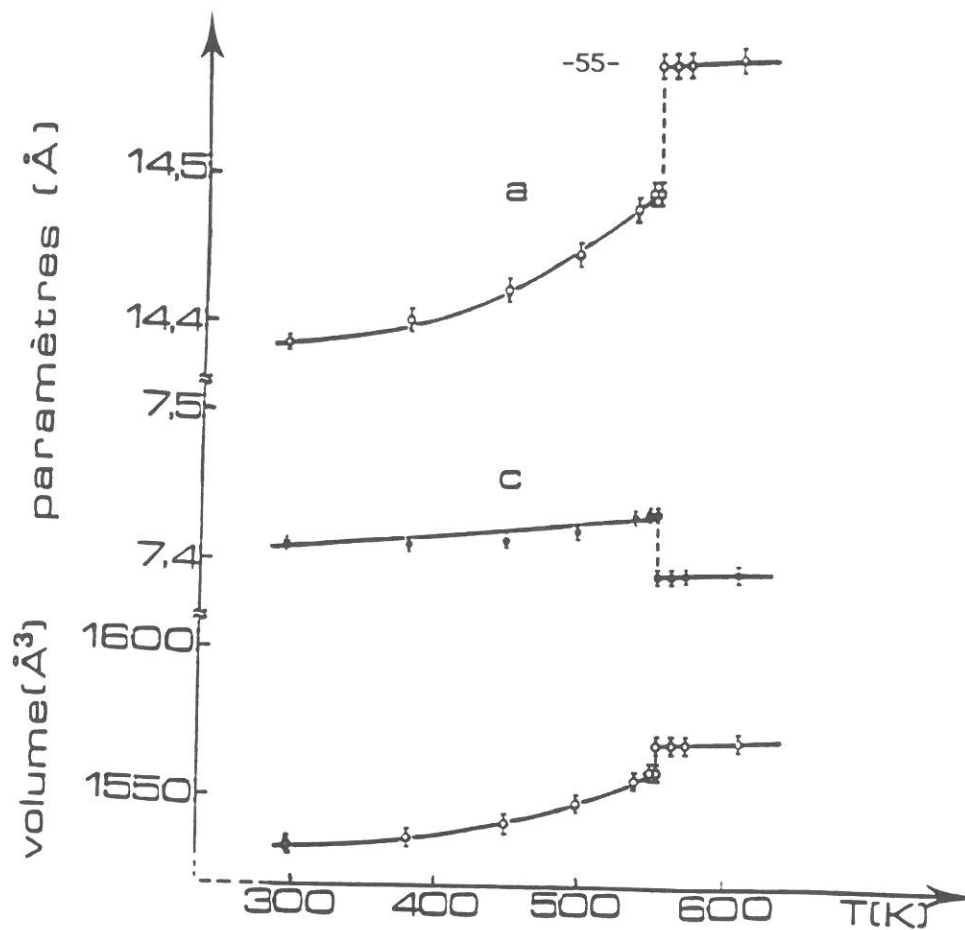


Fig.18 - Evolutions thermiques des paramètres a et c ainsi que du volume, en chauffe, de la maille élémentaire du composé $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$.

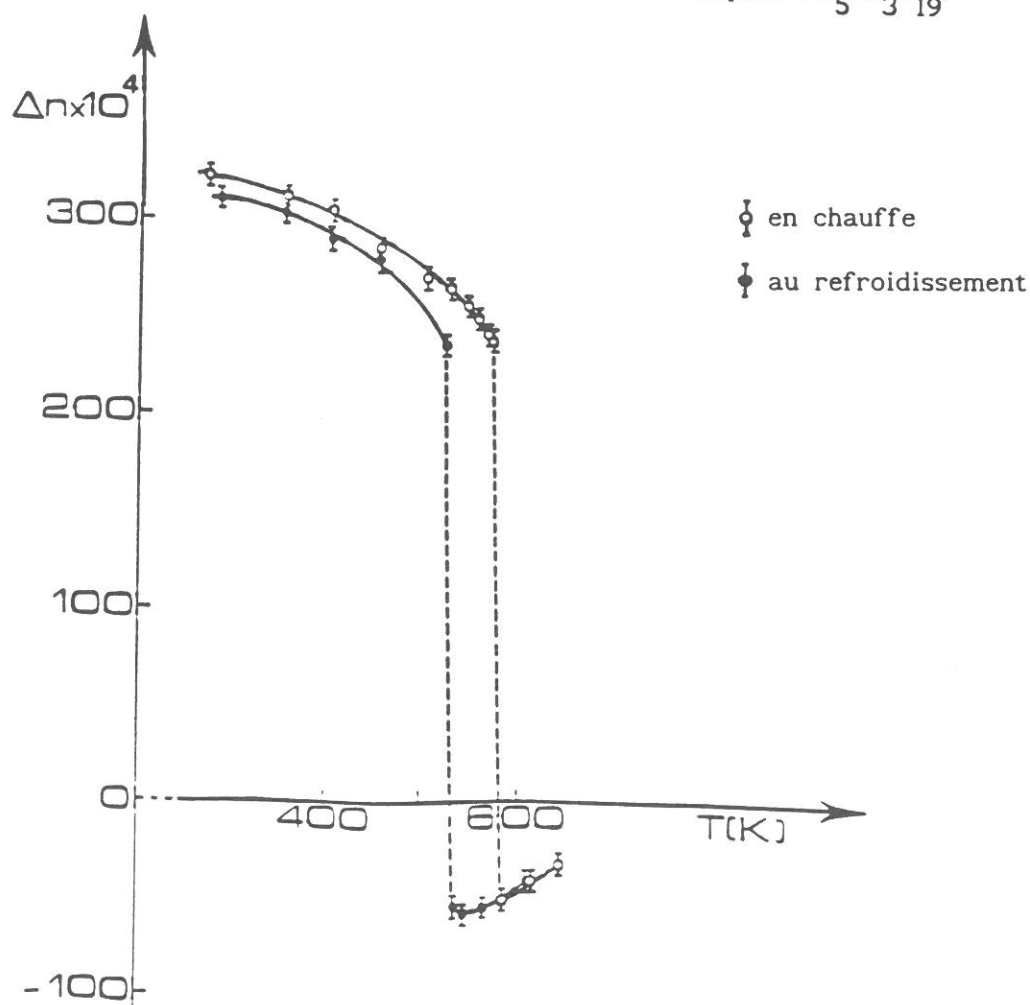


Fig.19 - Evolution thermique de la biréfringence d'un cristal de $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$.

Hz. Dans tous les cas une anomalie (soit une discontinuité, soit un maximum de la permittivité diélectrique relative ϵ'_r) est observée à la température de transition T_c détectée en particulier par micro-ATD (24). Le tableau VI.4 regroupe les diverses valeurs de T_c , l'hystérèse thermique ainsi que les températures d'anomalies de la permittivité diélectrique relative ϵ'_r .

VI-C- DISCUSSION

Pour chacun des composés $Pb_5M_3F_{19}$ ($M = Ti, V, Cr, Fe, Ga$) une transition réversible a été détectée entre deux phases de basse et haute températures que nous appellerons Q_1 et Q_2 respectivement. La coexistence des deux phases à la transition et l'hystérèse thermique impliquent que cette transition est du premier ordre. Ces composés présentent, par analogie avec $Pb_5Cr_3F_{19}$, des propriétés ferroélectriques à température ambiante. L'évolution de la température de transition avec la taille de M^{3+} est contraire à celle observée pour les composés alcalino-terreux: quand $r_{M^{3+}}$ diminue la valeur de T_c décroît pour $Pb_5M_3F_{19}$, elle augmente en revanche pour $A_5M_3F_{19}$ ($A = Sr, Ba$) (Tableau VI.2). La figure 20 montre la variation de T_c avec $r_{M^{3+}}$ ou avec la taille moyenne des cations M^{3+} dans le cas des solutions solides. Il apparaît nettement la différence de comportement entre composés alcalino-terreux et du plomb.

Ces résultats suggèrent que les transitions de phases ne sont pas de la même nature pour les composés alcalino-terreux et pour ceux du plomb. Si les composés alcalino-terreux semblent de nature uniquement ferroélectrique displacif (Chap.V), il n'en est probablement pas de même pour les composés du plomb. Ce raisonnement basé sur l'évolution de T_c avec la taille de M^{3+} est conforté en outre, par le fait que dans les ferroélectriques oxygénés displacifs (perovskite) la température de Curie est toujours plus élevée pour

Tableau VI.2 - Températures de transition, hystérèse thermique et températures d'anomalies diélectriques des composés $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$.

Composé	T_c^a (± 5 K)	ΔT^b (K)	$T[\epsilon'_r(\text{anom.})]$ (± 10 K)
$\text{Pb}_5\text{Ti}_3\text{F}_{19}$	695	13	... ^c
$\text{Pb}_5\text{V}_3\text{F}_{19}$	630	12	620
$\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$	545	18	550
$\text{Pb}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$	740	15	720
$\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$	645	24	... ^c

^a températures de transition obtenues par μ -calorimétrie en chauffe.

^b hystérèse thermique entre la chauffe et le refroidissement.

^c non déterminée.

Tableau VI.3 - Evolution des fréquences d'élongation M-F déterminées à partir des spectres I.R. et Raman pour quelques composés

$\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ (A = Sr, Ba, Pb).

Composé	I. R. (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
$\text{Sr}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$	500,580	563
$\text{Ba}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$	480,510,560	554,546,527
$\text{Pb}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$	480,555	529

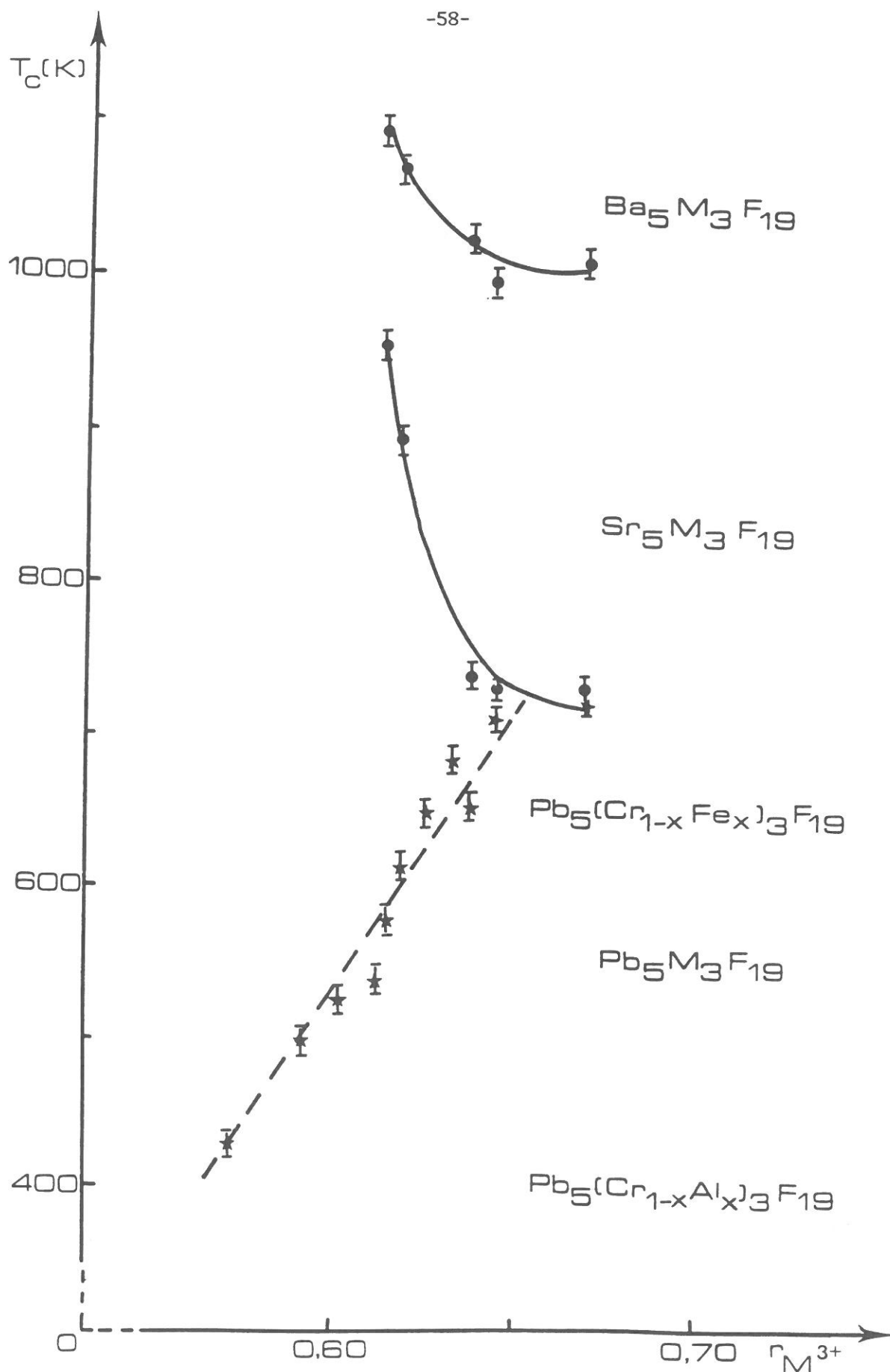


Fig.20 - Variation, avec la taille du cation M^{3+} , de la température de Curie des composés $A_5M_3F_{19}$ et $Pb_5M_3F_{19}$; c'est la taille moyenne du cation M^{3+} qui est reportée en abscisse dans le cas des deux solutions solides.

les composés du plomb; citons à titre d'exemple, $T_c(\text{SrTiO}_3) = 110 \text{ K}$, $T_c(\text{BaTiO}_3) = 403 \text{ K}$, $T_c(\text{PbTiO}_3) = 763 \text{ K}$ (25).

La différence de comportement entre les composés $A_5M_3F_{19}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$) et $\text{Pb}_5M_3F_{19}$ est certainement due à l'existence du doublet libre $6(\text{sp})^2$ pour le cation Pb^{2+} . La localisation spatiale de ce doublet libre peut participer d'une part à la distorsion de l'octaèdre MF_6 , d'autre part à la polarisation spontanée. Ces deux effets peuvent éventuellement se compenser partiellement si les polarisations résultantes sont de sens opposés. Une telle hypothèse pourrait expliquer que les valeurs de T_c sont plus faibles pour les composés du plomb que pour ceux des éléments alcalino-terreux.

Une étude comparative a par ailleurs été effectuée par spectroscopies infrarouge et Raman sur quelques composés $A_5M_3F_{19}$ (collaboration avec M. Couzi). L'examen du tableau VI.3 révèle que les fréquences de vibrations totalement symétriques relatives aux liaisons M-F se situent dans la gamme de 500 à 600 cm^{-1} environ. Pour un même cation M^{3+} , la constante de force de la liaison M-F est systématiquement plus faible dans le cas du composé du plomb; ce résultat conforte les différences de comportement entre les deux familles de fluorures.

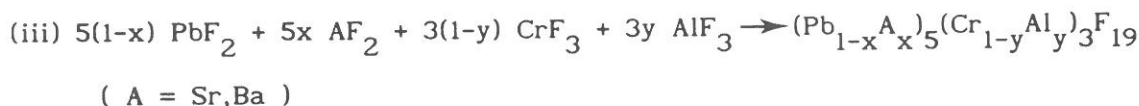
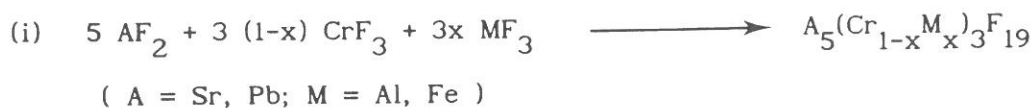
CHAPITRE VII

EXISTENCE DES SOLUTIONS SOLIDES DERIVEES DE $A_5M_3F_{19}$

Afin de mieux comprendre les différences de comportement en particulier entre les composés des éléments alcalino-terreux et du plomb, des essais de solutions solides ont été réalisés en jouant sur divers types de substitution.

VII-A- CRISTALLOCHIMIE

Les divers types de solutions solides envisagées sont préparés selon les schémas réactionnels:



La première chauffe de 15 heures à 825 K est suivie d'une seconde de 15 heures à des températures variant de 875 à 975 K selon le teneur en plomb ou en élément alcalino-terreux.

VII-B- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE

Les spectres de diffraction X obtenus à température ambiante permettent de délimiter l'étendue de chaque solution solide :

- *solution solide de type (i)*

Ces solutions solides sont complètes; les paramètres a et c de la maille quadratique varient de manière continue. Les figures 21 et 22 montrent les variations des paramètres cristallins de trois des solutions solides obtenues. Les évolutions relatives au système comportant du strontium suivent bien une loi de Végard.

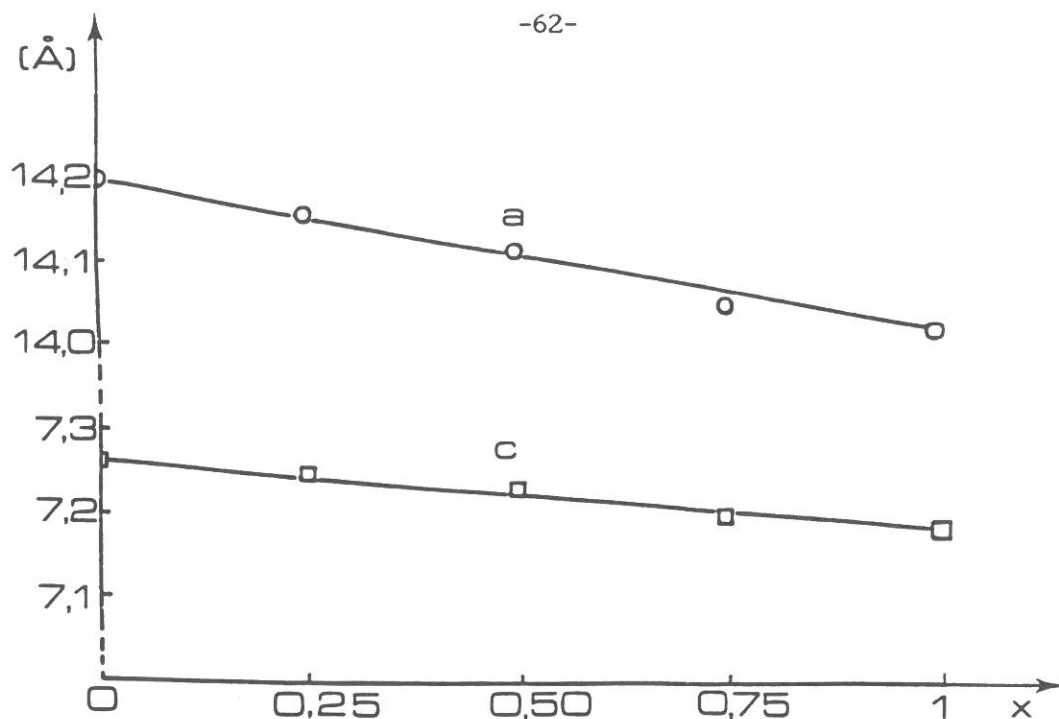


Fig.21 - Variation des paramètres cristallins avec la composition pour la solution solide $\text{Sr}_5(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{F}_{19}$.

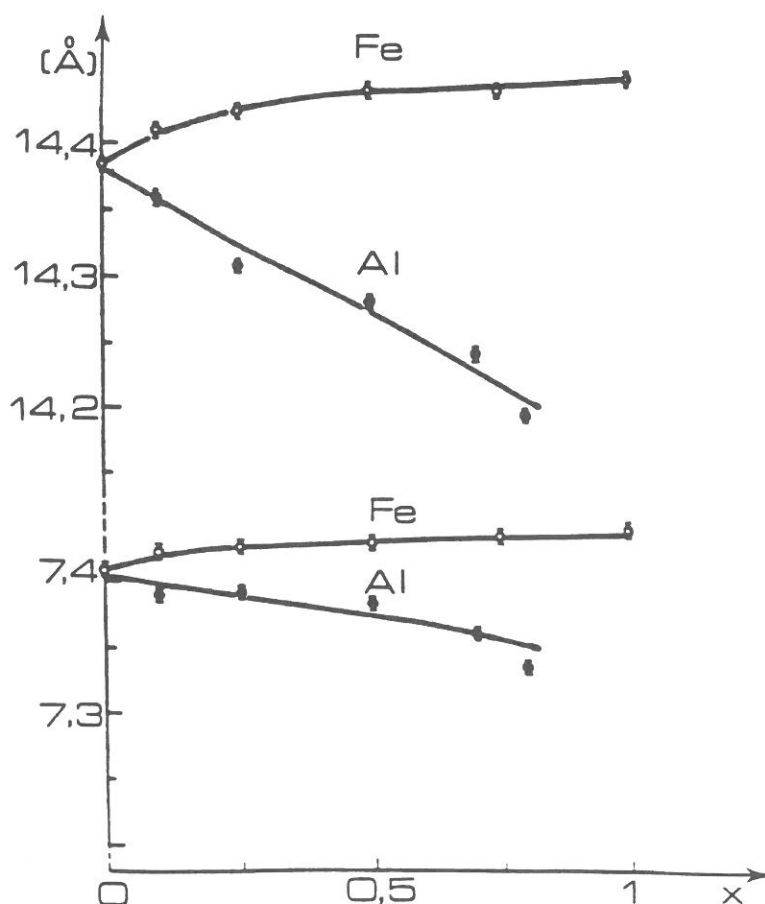


Fig. 22 - Variation des paramètres cristallins avec la composition pour les solutions solides $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{F}_{19}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$).

- *solution solide de type (ii)*

Malgré des recuits successifs, à diverses températures, aucune solution solide n'a pu être isolée entre composés du strontium et du plomb lorsque aucune substitution n'est effectuée sur le cation M^{3+} .

- *solution de type (iii)*

Quelles que soient les conditions de synthèse, ces solutions solides ne se forment que partiellement : citons la phase $(Pb_{1-x}Sr_x)_5(Cr_{1-y}Al_y)_3F_{19}$ avec $x = y$ et $0 \leq x \leq 0,75$ (Fig. 23).

VII-C- INFLUENCE DU TYPE DE SUBSTITUTION SUR LA TEMPERATURE DE CURIE

VII-C-1- Substitution M-M' (*solution solide (i)*)

Des mesures par diffraction X en température, par microcalorimétrie et par mesures diélectriques ont été effectuées sur deux solutions solides dérivées de $Pb_5Cr_3F_{19}$ par substitution Al-Cr et Fe-Cr. La température de Curie suit une règle identique à celle énoncée pour les composés $Pb_5M_3F_{19}$: la valeur de T_C croît quand la taille du cation M^{3+} augmente (Fig. 20 et 24). La partie de la figure 24 relative aux compositions proches du fluoaluminate de plomb n'est pas donnée volontairement; étant donné son intérêt et sa complexité, elle sera décrite en détail au chapitre VIII.

VII-C-2- Substitution A^{2+} - Pb^{2+} ($A = Sr, Ba$) (*solution solide (iii)*)

Ces solutions solides présentent un intérêt indéniable. En effet nous avons annoncé au chapitre VI la différence de comportement entre les composés alcalino-terreux et du plomb. Le remplacement progressif, même partiel, du plomb par un élément alcalino-terreux est susceptible de donner ainsi de précieux renseignements. Nous avons choisi la solution solide

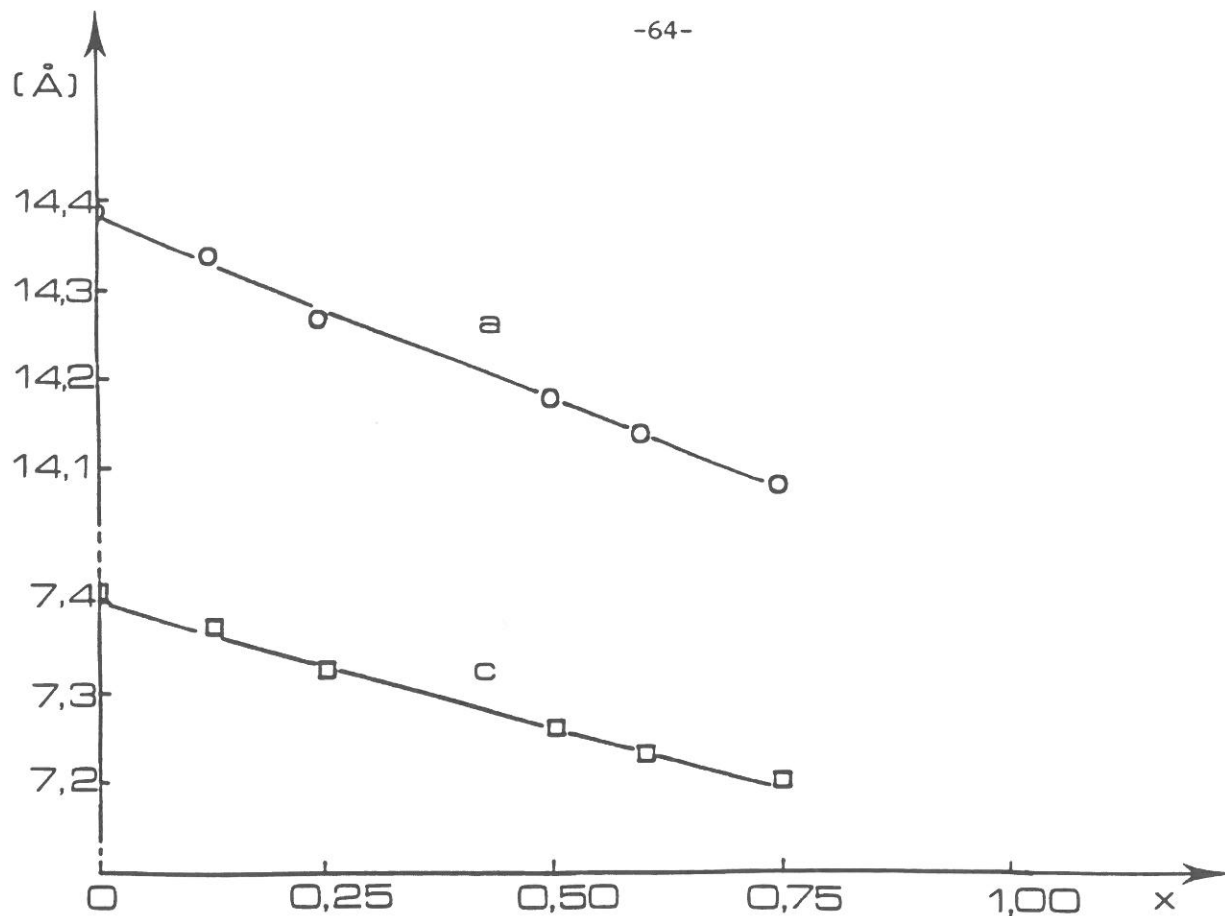


Fig.23 - Variation des paramètres cristallins avec la composition pour la solution solide $(Pb_{1-x}Sr_x)_5(Cr_{1-x}Al_x)_3F_{19}$.

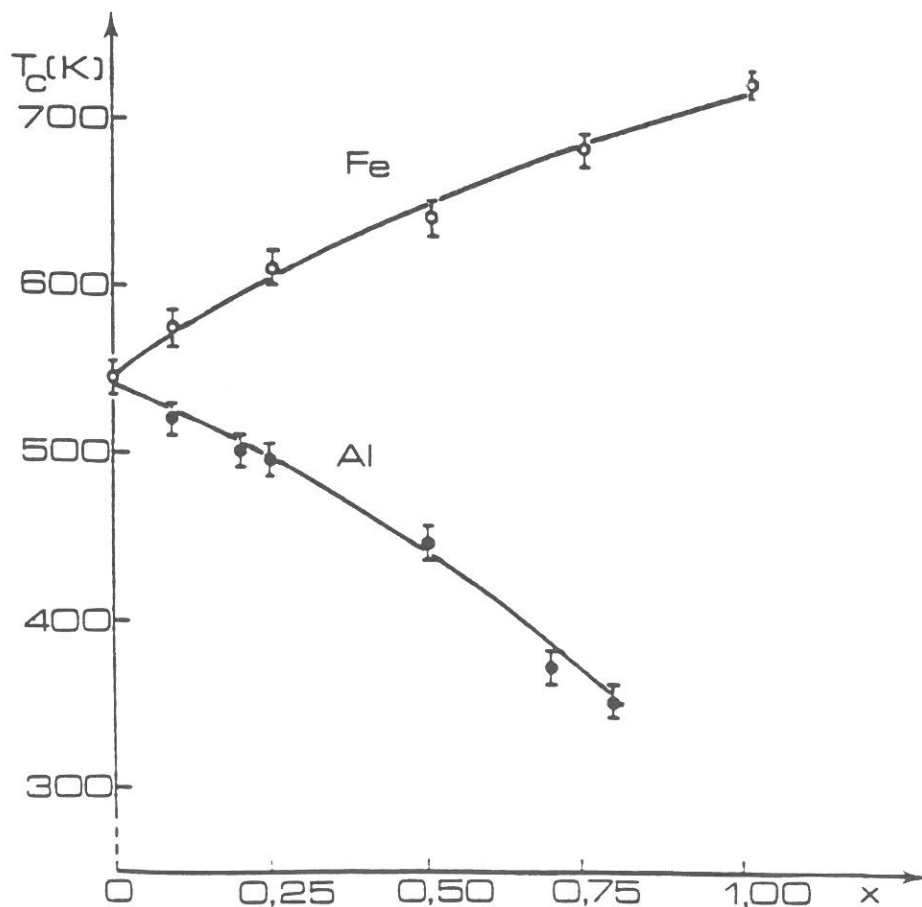


Fig.24 - Variation de la température de Curie avec la composition pour les solutions solides $Pb_5(Cr_{1-x}M_x)_3F_{19}$ ($M = Al, Fe$); les résultats relatifs aux compositions proches du fluoaluminate sont donnés au

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_5(\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_3\text{F}_{19}$. Une étude radiocristallographique à température ambiante a montré la présence des deux phases basse (Q_1) et haute (Q_2) températures de type $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ (chap.VI), le domaine de solution solide n'étant que partiel ($0 \leq x \leq 0,50$). La phase Q_1 est stable pour $0 \leq x \leq 0,05$, la phase Q_2 pour $0,20 \leq x \leq 0,50$, les deux phases coexistent pour x voisin de 0,10. Les variations des paramètres a et c ainsi que du rapport c/a avec la composition montrent bien les deux différents domaines d'existence (Fig.25). Comme pour $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$, a augmente et c diminue lors du passage de la phase Q_1 à la phase Q_2 , ce qui conduit naturellement à une chute brutale de c/a pour des valeurs de x voisines de 0,10. Par ailleurs, le remplacement du plomb par le baryum provoque pour chacune des deux phases une croissance des paramètres a et c , en bon accord avec l'augmentation de taille de Pb^{2+} à Ba^{2+} ($r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,29 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,42 \text{ \AA}$ en coordinence 8)(20).

Des études par diffraction X en température et par micro-ATD confirment les résultats obtenus précédemment: la température de transition (mesurée ici en chauffe) décroît fortement quand x croît (Fig. 25). Pour $x = 0,30$, le spectre de diffraction X correspond déjà à la phase Q_2 dans toute la gamme de température étudiée, depuis 77 K. Pour certaines compositions les deux phases Q_1 et Q_2 coexistent dans un domaine de température qui peut atteindre une trentaine de degrés pour $x = 0,10$ ou $x = 0,20$ par exemple. De plus, il existe une forte hystérèse thermique dès la composition correspondant à $x = 0,10$. Ces résultats impliquent que la transition $Q_1 \longrightarrow Q_2$ est fortement du premier ordre. L'hystérèse thermique atteint une centaine de degrés pour 0,10 ; elle peut expliquer l'apparente divergence relevée sur la figure 25 pour $x = 0,10$:

- l'étude par diffraction X à 300 K (sur le produit obtenu par refroidissement après réaction à 913 K) laisse apparaître la coexistence des deux phases Q_1 et Q_2 ,

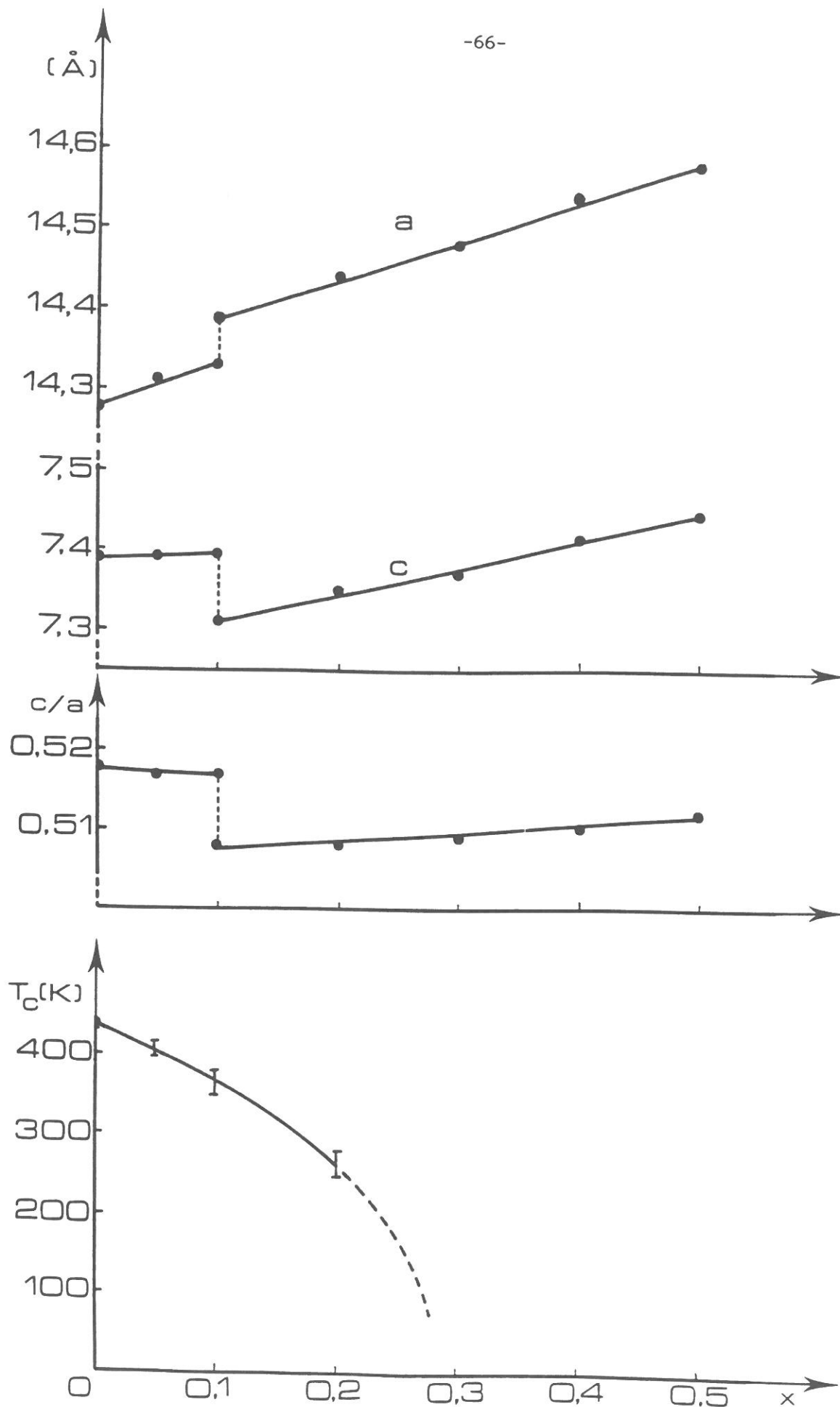
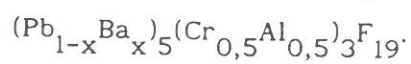


Fig.25 - Variations en composition des paramètres cristallins, du rapport c/a et de la température de transition pour la solution solide



- l'étude par micro-ATD effectuée en chauffe, après refroidissement à 77 K afin d'isoler au préalable la phase Q_1 , montre que la transition $Q_1 \rightarrow Q_2$ se situe à température voisine de 370 K.

VII-D- DISCUSSION

Les réseaux cristallins des composés $A_5M_3F_{19}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$) et $\text{Pb}_5M_3F_{19}$, quoique voisins, présentent cependant des différences telles qu'aucune solution solide ne peut être obtenue entre de tels composés et que même en introduisant deux cations M^{3+} et M'^{3+} différents, elles ne sont que partielles.

La substitution progressive du baryum au plomb provoque une chute de la température de Curie. Or l'examen des tableaux V.2 et VI.4 montrait que la valeur de T_c était nettement plus élevée pour les composés $A_5M_3F_{19}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$) que pour les composés $\text{Pb}_5M_3F_{19}$. Cet ensemble de résultats conforte la discussion du chapitre VI, à savoir que la transition de phases est bien de nature différente pour les composés alcalino-terreux et pour ceux du plomb.

L'évolution de la température de Curie avec le taux de substitution peut être comparée à celle des solutions solides entre composés alcalino-terreux et du plomb de type " bronzes quadratiques de tungstène ". Pour les solutions solides entre $A_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$) et $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, par exemple, la variation de T_c en composition n'est pas monotone, elle présente un minimum. La composition de ce minimum correspond à la séparation entre deux régions ferroélectriques, mais possédant une polarisation spontanée parallèle soit à Oz au voisinage de $A_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, soit à Oy au voisinage de $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ (27).

Dans l'ensemble de ces familles structurales, c'est la configuration électronique particulière de l'ion Pb^{2+} qui est à l'origine des différences observées.

CHAPITRE VIII

ETUDE DETAILLEE DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{F}_{19}$

Des études préliminaires de la solution solide $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{F}_{19}$ avaient montré quelques anomalies révélatrices d'un comportement inhabituel pour les compositions proches du fluoaluminate:

- les spectres de diffraction X à température ambiante comportent, pour certaines compositions, des raies ne pouvant être indexées dans le système quadratique avec des paramètres voisins de $a \approx 14 \text{ \AA}$ et $c \approx 7 \text{ \AA}$,
- les courbes de microcalorimétrie et de mesures diélectriques présentent plusieurs anomalies au lieu d'une seule comme pour les compositions riches en chrome ou pour les composés $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$),
- il semblerait enfin que l'hystérèse thermique relative à la transition devienne anormalement élevée pour les compositions voisines du fluoaluminate.

L'étude détaillée de la solution solide $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{F}_{19}$ a été effectuée tout d'abord par diffraction X en température à l'aide d'un appareillage de très haute définition et parfaitement programmé en température. Des séries de microcalorimétries et de mesures diélectriques sur céramiques ont été ensuite réalisées en utilisant divers types de cycles thermiques.

VIII-A- ETUDES PAR DIFFRACTION X SUR POUDRE

Pour les compositions $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{F}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,80$), le comportement est voisin de celui de $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$: il existe une seule transition réversible, entre deux phases quadratiques Q_1 et Q_2 . La transition correspond à une brusque augmentation de a et une forte diminution de c en chauffe. Ces deux phases coexistent sur quelques degrés et l'hystérèse thermique est voisine de 10 degrés. La transition $Q_1 \rightarrow Q_2$ est ainsi du premier ordre.

Pour les compositions correspondant à $0,80 < x \leq 1$, deux phases nouvelles ont été mises en évidence:

- l'une, notée M, est monoclinique avec des paramètres:

$$a_M \approx b_M \approx a_{Q_2}; c_M \approx c_{Q_2}; \beta \approx 90^\circ,$$

- l'autre, notée Q_2^* , est quadratique et correspond à une surstructure de la phase Q_2 avec des paramètres:

$$a_{Q_2^*} \approx a_{Q_2} \sqrt{2}; c_{Q_2^*} \approx c_{Q_2}$$

La figure 26 montre schématiquement les spectres de diffraction X des quatre phases pour une composition voisine de $Pb_5(Cr_{0,1}Al_{0,9})_3F_{19}$. Les raies de la phase M provenant d'un éclatement de celles de la phase Q_2 sont représentées en pointillé. Les raies supplémentaires de faibles intensités, relatives à la phase Q_2^* et provenant de la surstructure, sont signalées par des petites flèches.

La figure 27 montre, à titre d'exemple, les films de Guinier en chauffe et au refroidissement obtenus pour la composition correspondant à $x = 0,90$, dans une gamme de température de 50 à 400 K. Un dépouillement minutieux du spectre obtenu au refroidissement avec une vitesse de $0,5 \text{ deg.h}^{-1}$ et pour $114 \leq T \leq 400 \text{ K}$ a permis d'une part de mettre en évidence la séquence de transition entre les différentes phases et d'autre part de déterminer les divers paramètres cristallins (Tableau VIII). Les figures 28 et 29 représentent en trois dimensions l'évolution thermique du spectre de diffraction X au refroidissement dans la gamme de température $114 < T < 400 \text{ K}$ pour $24 \leq 2\theta \leq 27^\circ$ d'une part, et pour $29 \leq 2\theta \leq 31^\circ$ d'autre part.

La transition, au refroidissement, de la phase haute température quadratique Q_2 à la phase monoclinique M s'effectue de manière continue et sans que les deux phases coexistent: la distorsion monoclinique apparaît lors de la transition et elle augmente progressivement lorsque la température

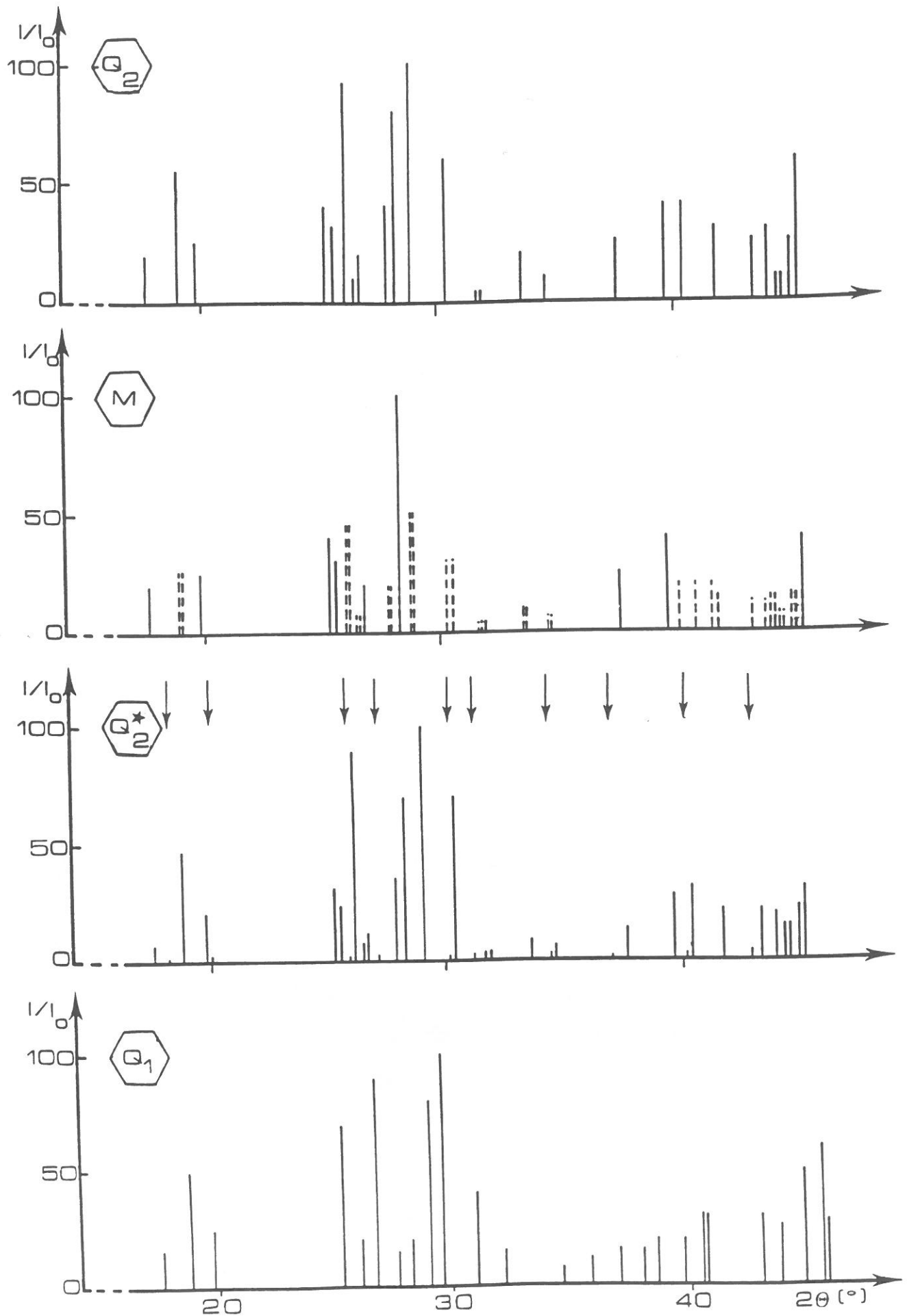
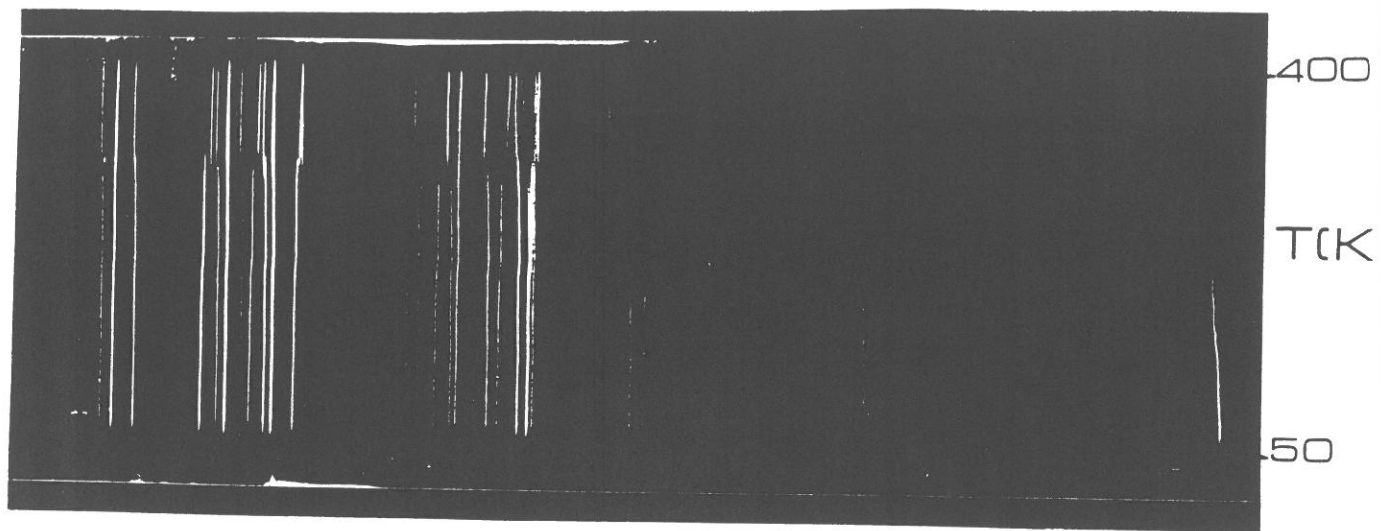


Fig.26 - Spectres de poudre des quatre phases pour la composition





en chauffe



au refroidissement

Fig.27 - Films de Guinier obtenus, de 50 à 400 K, en chauffe et au refroidissement pour la composition $\text{Pb}_{50,1}(\text{Cr}_{0,1}\text{Al}_{0,9})\text{F}_{19}$.

Tableau VIII- Valeurs des paramètres et du volume de la maille élémentaire des diverses phases de $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{0,1}\text{Al}_{0,9})_3\text{F}_{19}$, à températures T définies, déterminés lors du refroidissement.

Q_1 Quadratique	Q_2^* Quadratique (avec surstructure)	M Monoclinique	Q_2 Quadratique
$a = 14,100(3) \text{ \AA}$	$a = 20,114(1) \text{ \AA}$	$a = 14,241(7) \text{ \AA}$	$a = 14,263(6) \text{ \AA}$
$c = 7,344(2) \text{ \AA}$	$c = 7,225(3) \text{ \AA}$	$b = 14,244(7) \text{ \AA}$	$c = 7,226(3) \text{ \AA}$
		$c = 7,224(3) \text{ \AA}$	
		$\beta = 90,5(1)^\circ$	
$V = 1460(1) \text{ \AA}^3$	$V = 2922(1) \text{ \AA}^3$	$V = 1465(31) \text{ \AA}^3$	$V = 1470(1) \text{ \AA}^3$
$T = 150 \pm 5 \text{ K}$	$T = 250 \pm 5 \text{ K}$	$T = 307 \pm 5 \text{ K}$	$T = 393 \pm 5 \text{ K.}$

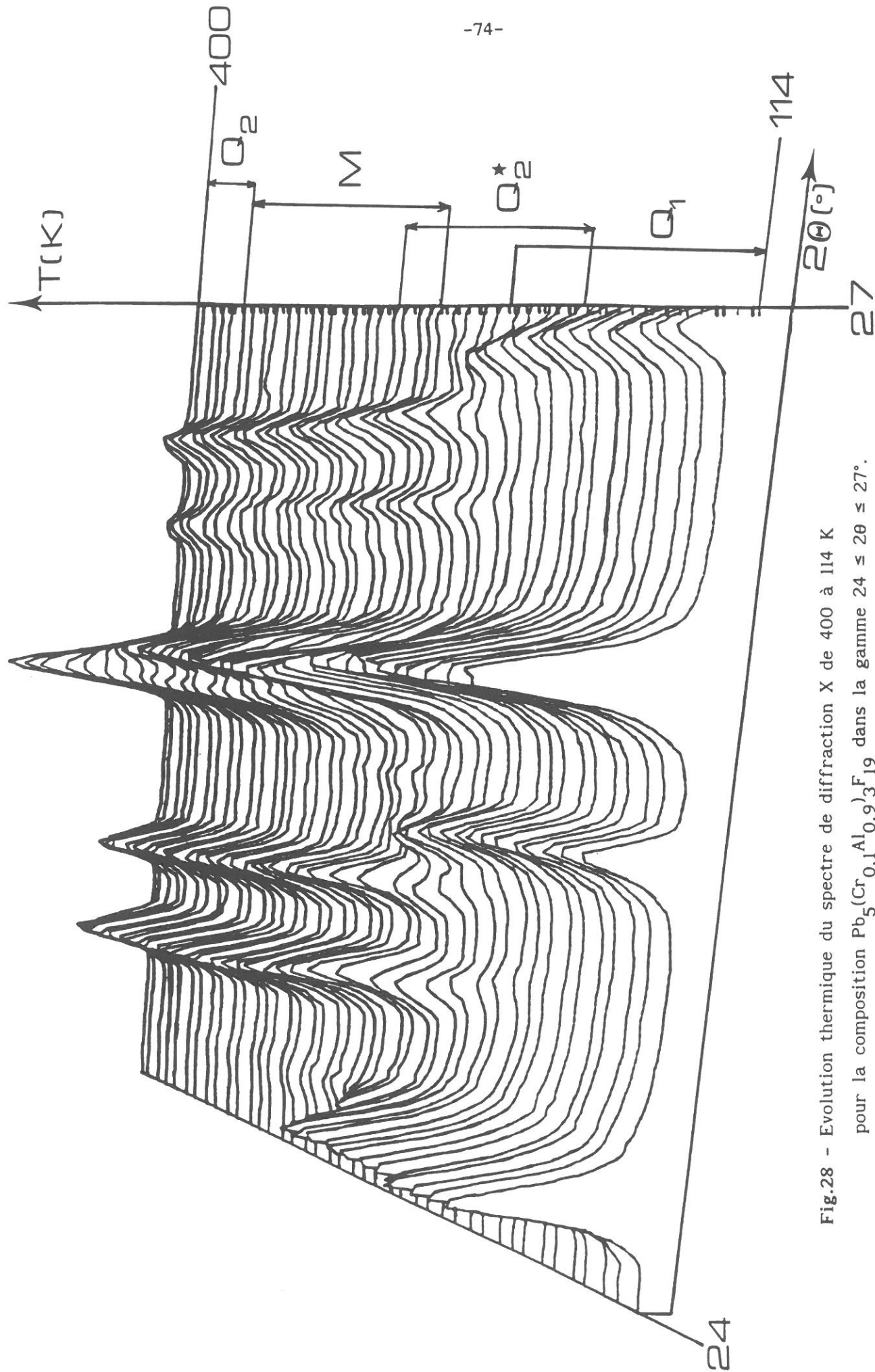


Fig.28 - Evolution thermique du spectre de diffraction X de 400 à 114 K

pour la composition $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{0,1}\text{Al}_{0,9})_3\text{F}_{19}$ dans la gamme $24 \leq 2\theta \leq 27^\circ$.

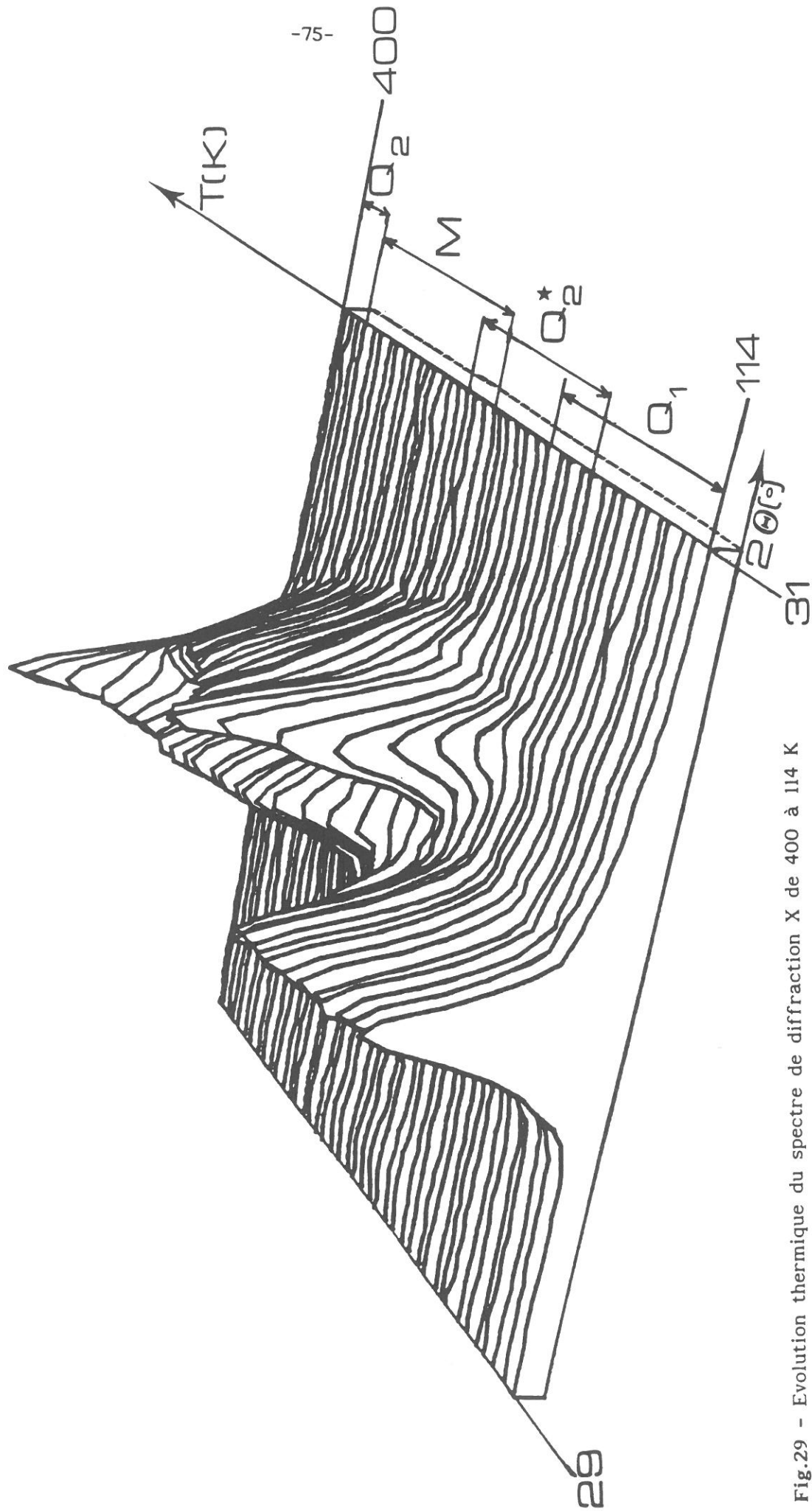


Fig.29 - Evolution thermique du spectre de diffraction X de 400 à 114 K pour la composition $Pb_5(Cr_{0.1}Al_{0.9})_3F_{19}$ dans la gamme $29 \leq 2\theta \leq 31^\circ$.

diminue. De plus il n'existe aucune hystérèse thermique. La transition est donc du second ordre. Une vue de l'éclatement de la raie 222 pour la phase Q_2 en deux raies 222 et $22\bar{2}$ pour la phase M est donnée à la figure 30.

Lorsque la température diminue encore, la phase Q_2^* quadratique apparaît mais coexiste avec la phase M dans une gamme de température qui varie avec la composition, l'intensité des raies de l'une augmentant pendant que celle de l'autre diminue. La figure 31 représente, à titre d'exemple, l'évolution thermique du spectre dans la gamme $24 \leq 2\theta \leq 27^\circ$ montrant l'apparition de deux réflexions caractéristiques de la surstructure de la phase Q_2^* , ainsi que la disparition des réflexions de la phase monoclinique lors de la transition $M \rightarrow Q_2^*$.

Toujours à température décroissante, la phase Q_2^* est enfin isolée. Elle coexiste ensuite avec la phase Q_1 , avant que cette dernière ne soit isolée à son tour. Les deux transitions $M \rightarrow Q_2^*$ et $Q_2^* \rightarrow Q_1$ s'effectuent en outre avec une grande hystérèse thermique, elles sont fortement du premier ordre.

Pour des valeurs de x comprises entre 0,80 et 0,85 environ, la phase Q_2^* disparaît et il y a transition directe de Q_1 à M, cette transition étant ici encore du premier ordre.

La figure 32 montre schématiquement, pour la composition correspondant à $x = 0,90$, une autre vue de la variation thermique, au refroidissement, du spectre de chaque phase. Il apparaît nettement la coexistence des deux phases lors des transitions $M \rightarrow Q_2^*$ et $Q_2^* \rightarrow Q_1$ contrairement au cas de la transition $Q_2 \rightarrow M$.

Les figures 33 et 34 représentent les zones d'existence des diverses phases dans un diagramme température-composition (T-x) en chauffe et au refroidissement respectivement. Si le diagramme obtenu au refroidissement est probablement à l'équilibre, il n'en est pas de même pour celui déterminé en

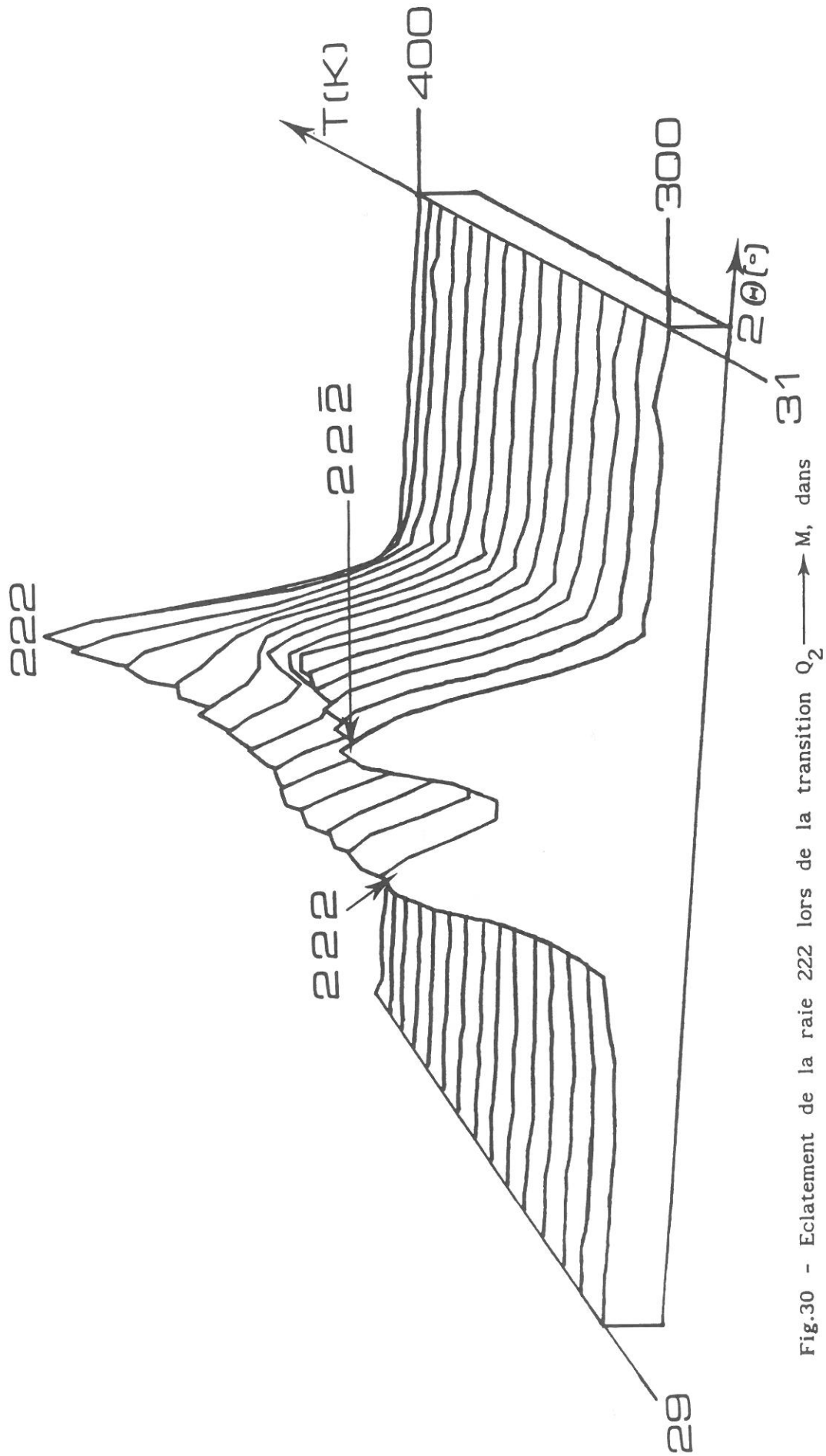


Fig.30 - Eclatement de la raie 222 lors de la transition $Q_2 \longrightarrow M$, dans la gamme $300 \leq T \leq 400$ K, pour la composition $Pb_5(Cr_{0,1}Al_{0,9})_3F_{19}$.

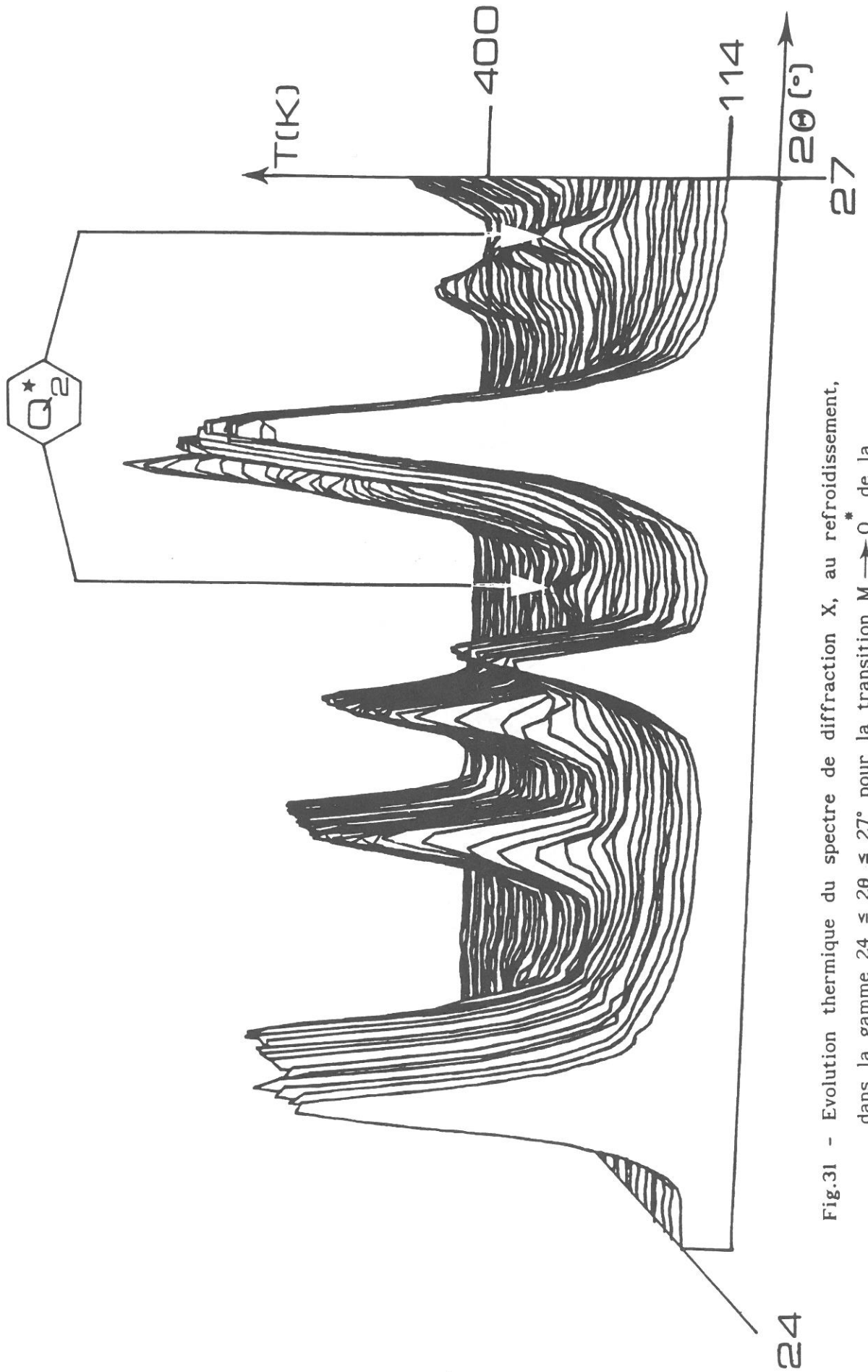


Fig.31 - Evolution thermique du spectre de diffraction X, au refroidissement, dans la gamme $24 \leq 2\theta \leq 27^{\circ}$ pour la transition $M \rightarrow Q_2^*$ de la composition $Pb_{5(Cr_{0,1}Al_{0,9})_3F_{19}}$.

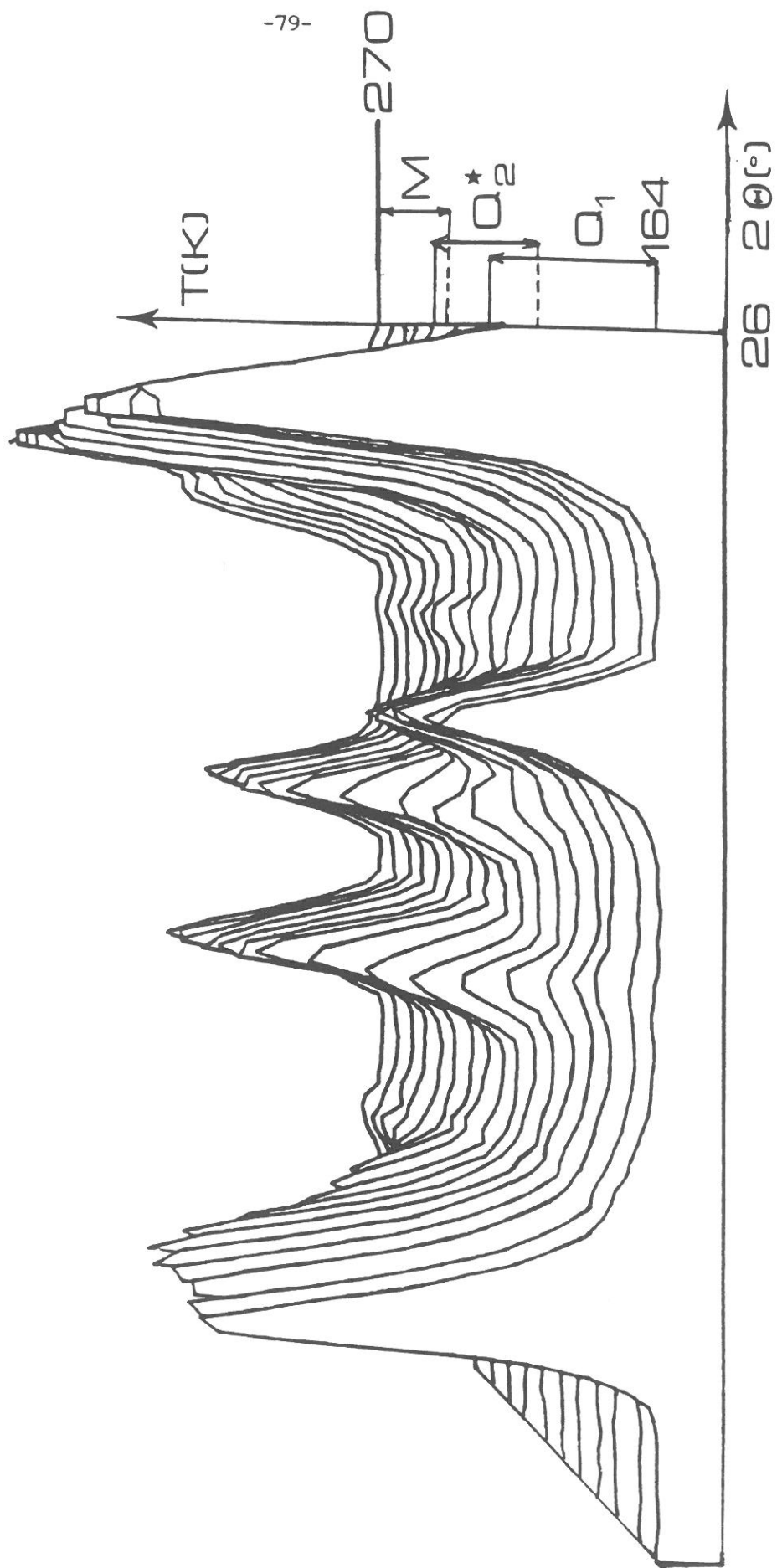


Fig.32 - Evolution thermique du spectre de diffraction X, au refroidissement, montrant les coexistences des phases M et Q_2^* , et Q_2^* et Q_1 lors des transitions $M \rightarrow Q_2^*$ et $Q_2^* \rightarrow Q_1$.

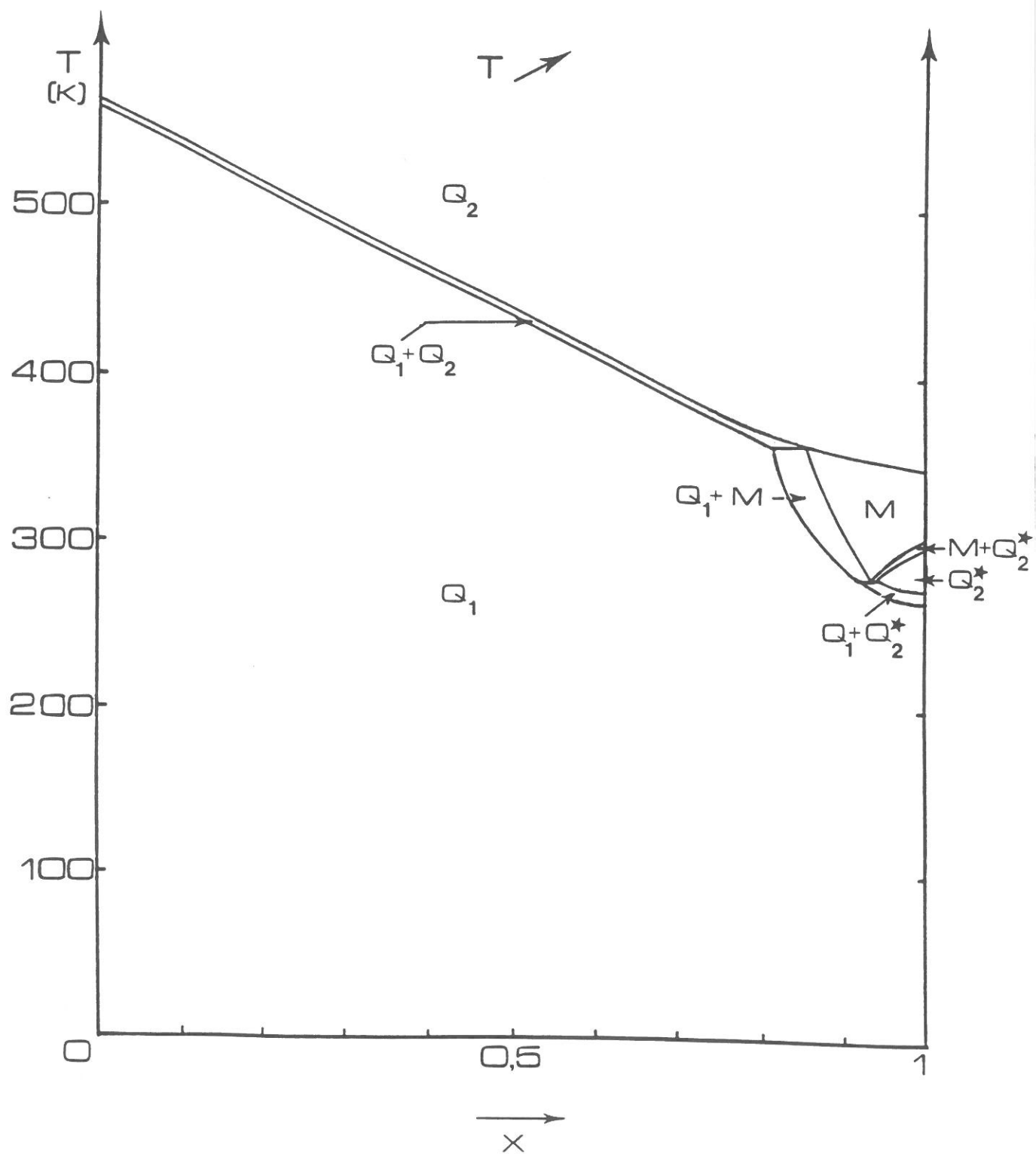


Fig.33 - Diagramme température - composition, en chauffe, pour la solution solide $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{F}_{19}$.

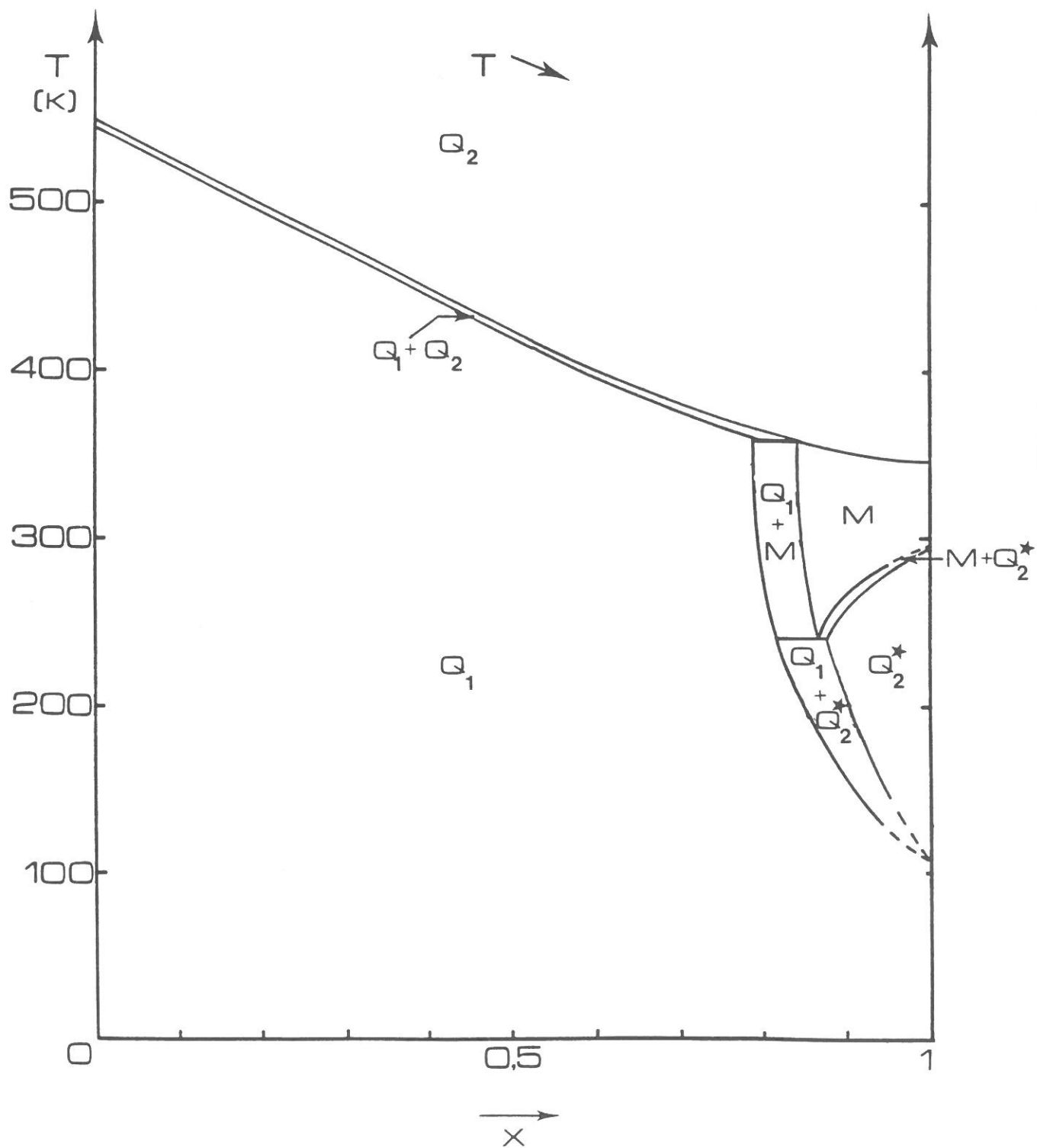


Fig.34 - Diagramme température - composition, au refroidissement, pour la solution solide $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{F}_{19}$.

chauffe comme l'indiquent les forts retards aux deux transitions $Q_1 \longrightarrow Q_2^*$ et $Q_2^* \longrightarrow M$. L'examen de ces figures et les investigations précédentes permettent de formuler les remarques suivantes:

- les phases M et Q_2^* apparaissent pour des compositions correspondant à $x > 0,80$,
- il existe de larges zones de coexistence des phases Q_1 et M d'une part, Q_1 et Q_2^* d'autre part, la zone de coexistence des phases Q_2^* et M étant plus réduite. Les phases M et Q_2^* possèdent des domaines d'existence étendus, au refroidissement, pour des compositions voisines de $x = 0,90$ et de $x = 1$ respectivement,
- l'hystérèse obtenue pour la transition $Q_1 \longrightarrow Q_2^*$ est très forte au voisinage du fluoaluminate (environ 170 degrés pour $Pb_5Al_3F_{19}$),
- la transition $M \longrightarrow Q_2$ est du second ordre, sans coexistence de ces deux phases et sans hystérèse thermique,
- les phases Q_2^* et M dérivent toutes deux de la phase Q_2 par des distorsions de natures différentes,
- la transition $Q_2^* \longrightarrow Q_2$ qui correspondrait à la disparition de la surstructure, donc vraisemblablement à celle d'un ordre cristallographique, ne se fait jamais directement mais toujours par l'intermédiaire de la phase monoclinique M.
- la transition $Q_2 \longrightarrow M$ correspond à l'apparition d'une distorsion avec changement de système cristallin, elle est potentiellement de type ferroélastique. La figure 35 montre l'augmentation progressive de la déformation spontanée $e_s = 1/2 \cos\beta$, au refroidissement, après disparition de la phase prototype Q_2 .

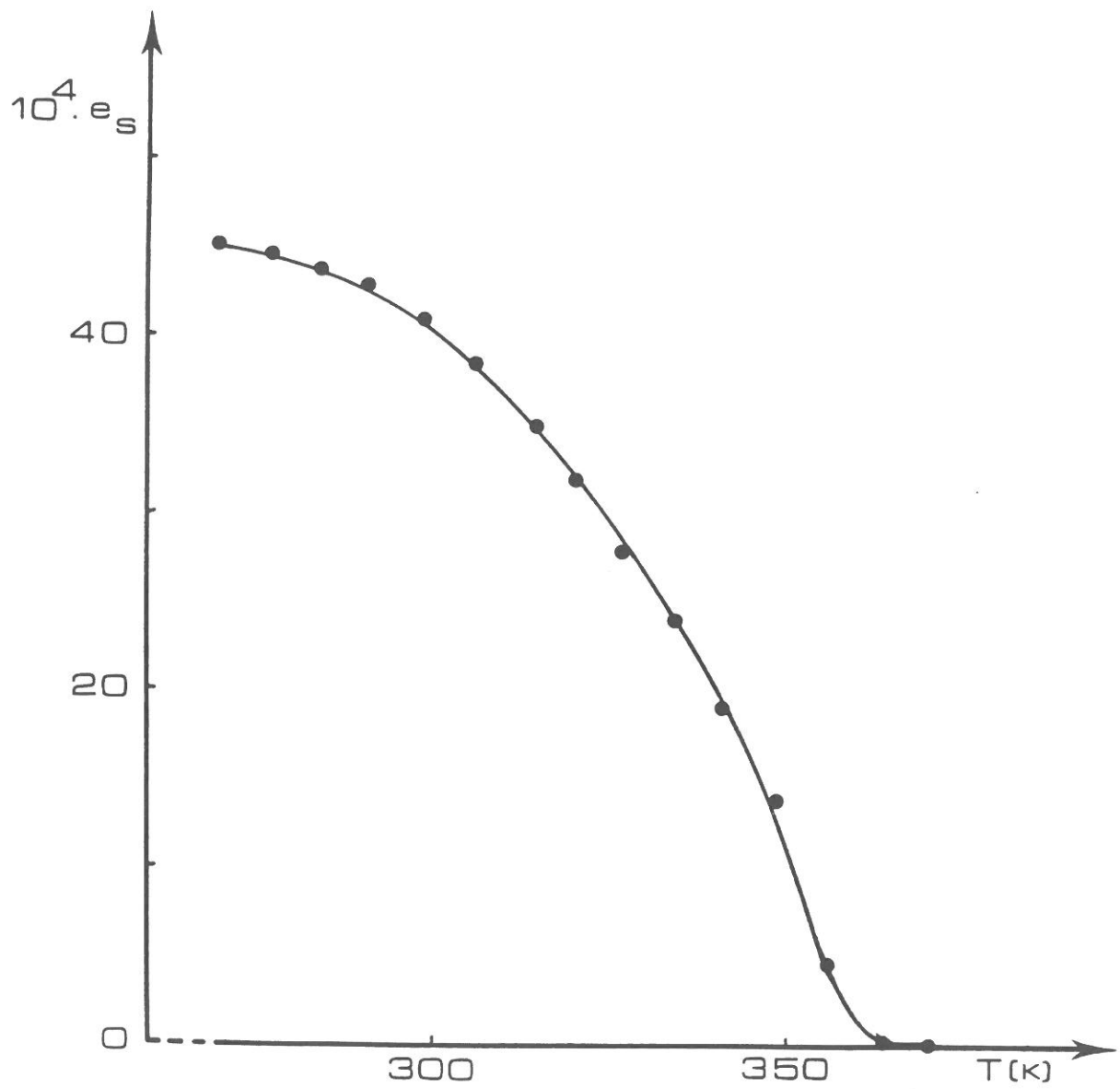


Fig.35 - Variation thermique de la déformation spontanée de la phase ferroélastique de composition $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{0,1}\text{Al}_{0,9})_3\text{F}_{19}$.

VIII-B- ETUDES PAR MICROCALORIMETRIE

Dans le cas des études thermiques, les résultats diffèrent ici encore selon la valeur de x , inférieure ou supérieure à 0,80:

- pour $0 \leq x \leq 0,80$, une anomalie réversible et reproductible est observée pour chacune des compositions étudiées. La figure 36 donne, à titre d'exemple, le spectre de micro-ATD obtenu pour la composition $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_3\text{F}_{19}$. Dans tout le domaine de composition il existe une hystérèse thermique voisine de 10 degrés. La détermination des variations d'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS montre que ces valeurs diminuent de manière continue quand x augmente (Fig.37),

- pour $0,80 < x \leq 1$, les anomalies relatives à chacune des transitions mises en évidence par diffraction X en température (Figs.33 et 34) sont soit indécélables, soit correspondent à des maxima d'intensité très faible et très étalés en température. Etant donné d'une part les larges domaines de coexistence des phases Q_1 , Q_2^* et M, d'autre part la très forte hystérèse, qui sous entend des problèmes liés à la cinétique, les méthodes d'analyses thermiques semblent moins bien adaptées à l'étude de cette partie du système.

VIII-C- ETUDES DIELECTRIQUES SUR CERAMIQUE

VIII-C-1- Compositions correspondant à $0 \leq x \leq 0,80$

Les évolutions thermiques de ϵ'_r et de $\text{tg}\delta$ permettent de détecter la transition $Q_1 \longrightarrow Q_2$ pour chaque composition étudiée. La figure 38 montre le saut de permittivité à la transition pour les compositions correspondant à $x = 0$, $x = 0,50$ et $x = 0,80$. L'étalement en température de la transition, observée pour $x = 0,80$ est en accord avec le début de l'élargissement du domaine de coexistence des phases Q_1 et Q_2 visualisé aux figures 33 et 34.

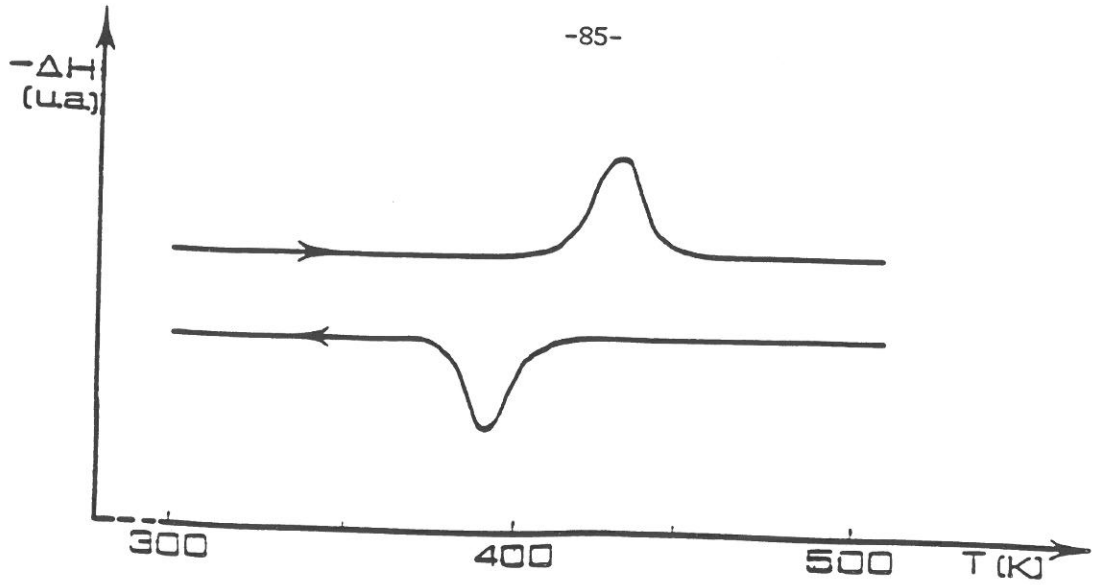


Fig.36 - Spectres de μ -ATD en chauffe et au refroidissement pour la composition $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_3\text{F}_{19}$.

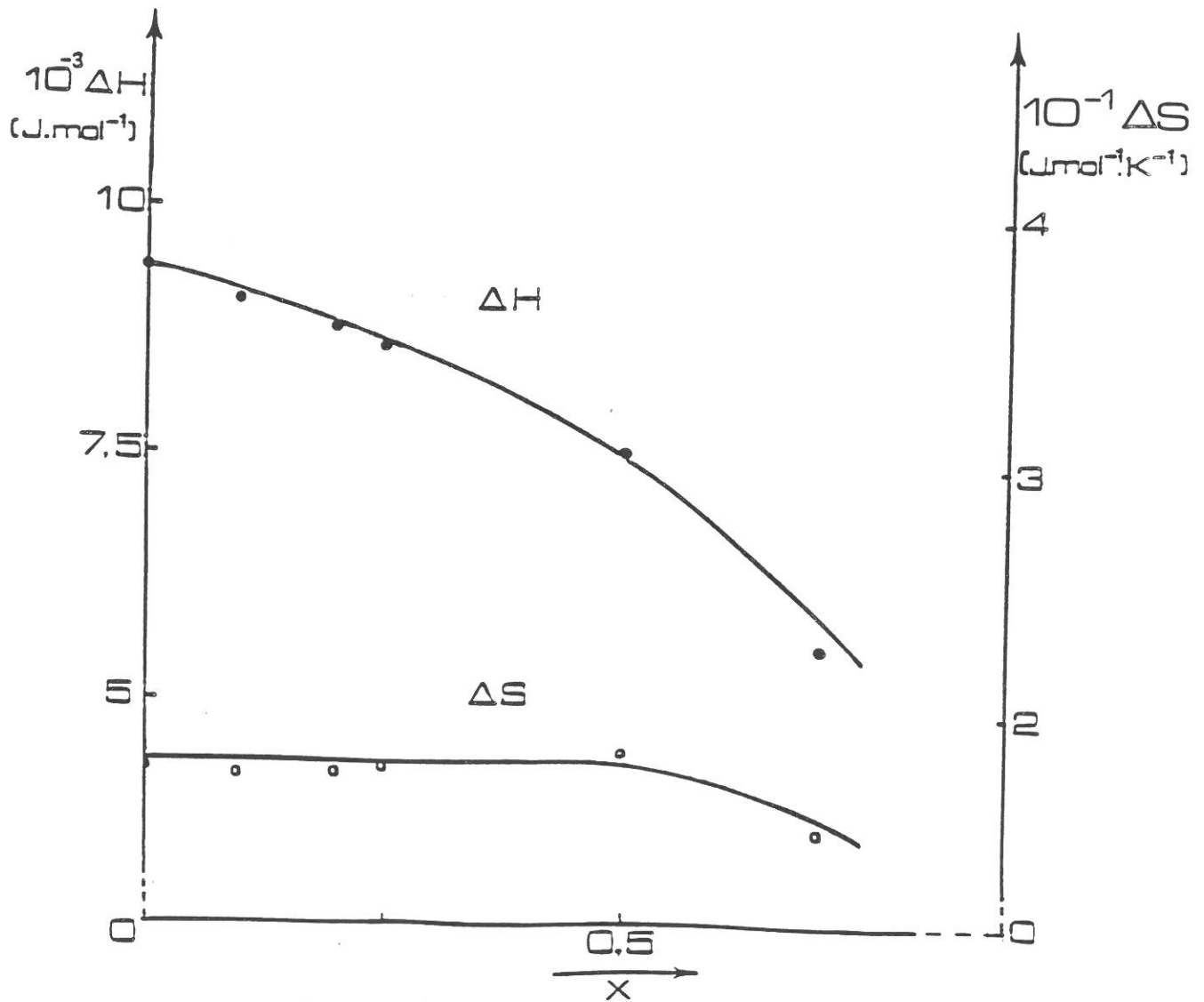


Fig.37 - Variations avec la composition de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS pour la solution solide $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{F}_{19}$.

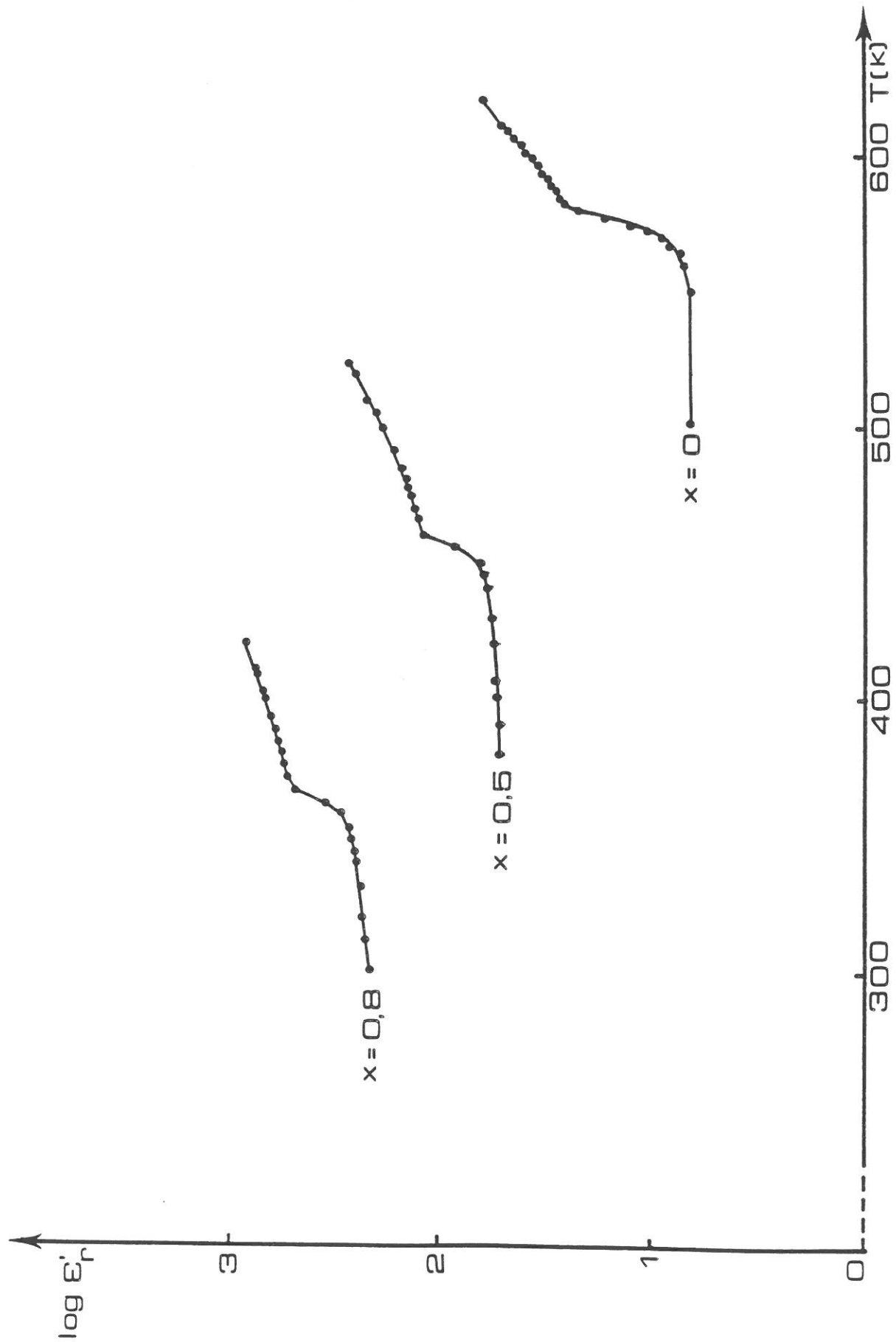


Fig.38 - Variations thermiques de la permittivité, à 1 kHz, pour la solution solide $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{F}_{19}$ pour $x = 0$, $x = 0.5$ et $x = 0.8$.

Une étude en fréquence a montré par ailleurs deux types de comportement selon l'état de densification des céramiques. Lorsque les valeurs de ϵ'_r sont faibles, la transition se manifeste de manière très diffuse et laisse apparaître par contre une relaxation diélectrique à des températures supérieures à 400 K : le maximum de permittivité diminue quand la fréquence augmente et la température correspondante s'élève simultanément (Fig.39). En revanche, pour les fortes valeurs de permittivité la transition apparaît plus nettement mais la relaxation est alors masquée (Fig.38).

VIII-C-2- Compositions correspondant à $0,80 < x \leq 1$

Dans ce domaine de composition nous avons choisi d'étudier, plus particulièrement, le fluoaluminate de plomb. La figure 40 montre le comportement de ϵ'_r en température et en fréquence. Lorsque la température s'élève, une dispersion diélectrique en fréquence apparaît tout d'abord à une température voisine de 270 K, elle correspond à la transition $Q_1 \longrightarrow Q_2^*$ (Fig.33). Deux anomalies avec relaxation sont ensuite mise en évidence pour des températures supérieures à 315 et à 380 K respectivement: ici encore l'intensité des anomalies diminue et leur température augmente quand la fréquence croît. Ce comportement existe quel que soit l'état de densification de la céramique; il est parfaitement caractéristique d'une transition avec relaxation, et en bon accord avec la description donnée par L.E. Cross pour les relaxeurs diélectriques qu'ils soient ferroélectriques ou non (5). La température réelle de la transition est toujours celle qui correspond à l'anomalie à basse fréquence. Les évolutions de la température de chaque anomalie de ϵ'_r en fonction de la fréquence sont reportées à la figure 41: les deux valeurs extrapolées à basse fréquence ($f \sim 10$ Hz) (305 ± 5 et 360 ± 10 K) sont en bon accord avec les températures de transition $Q_2^* \longrightarrow M$ et $M \longrightarrow Q_2$

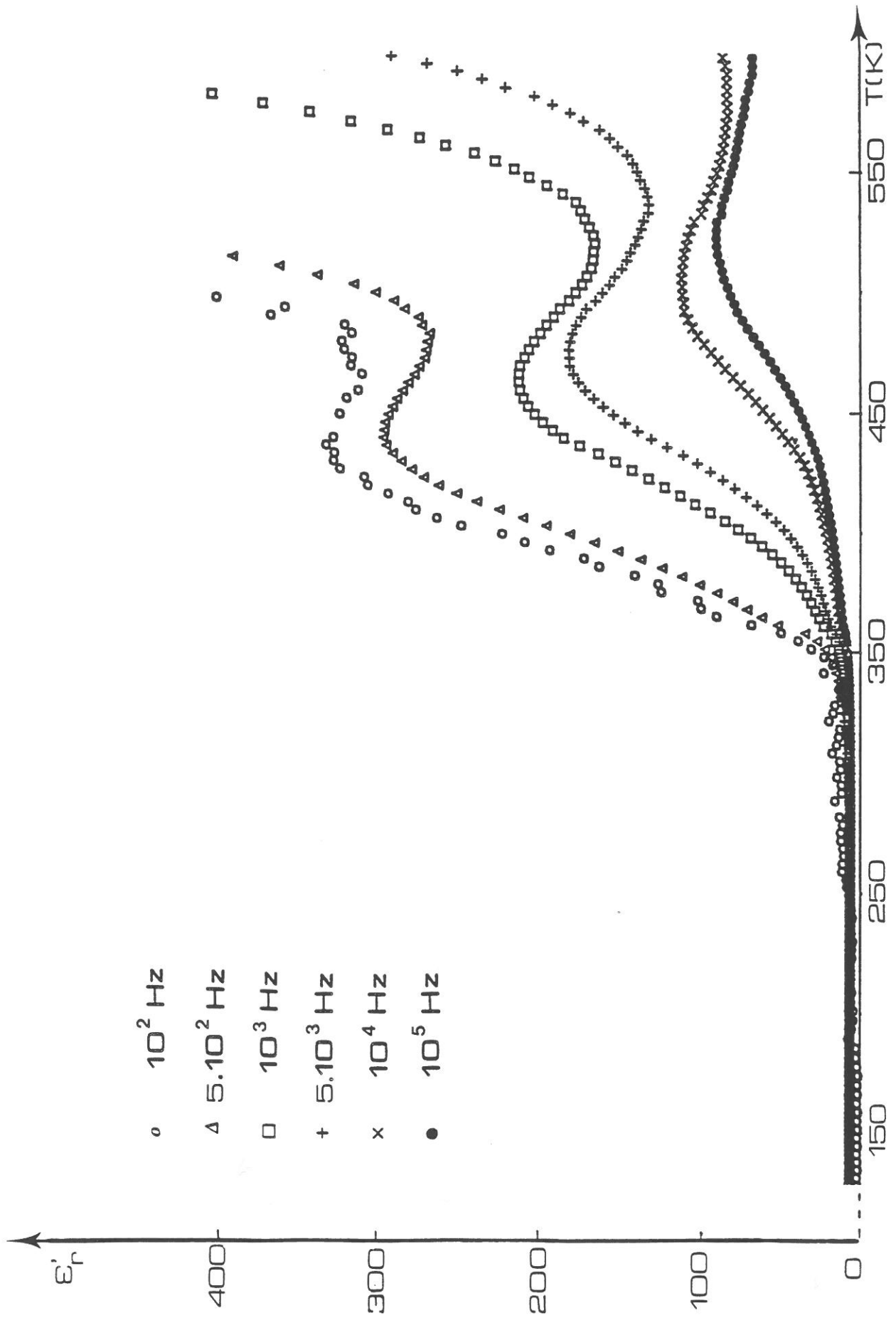


Fig.39 - Variation thermique de ϵ' à diverses fréquences pour une céramique de composition $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.8})_3\text{F}_{19}$.

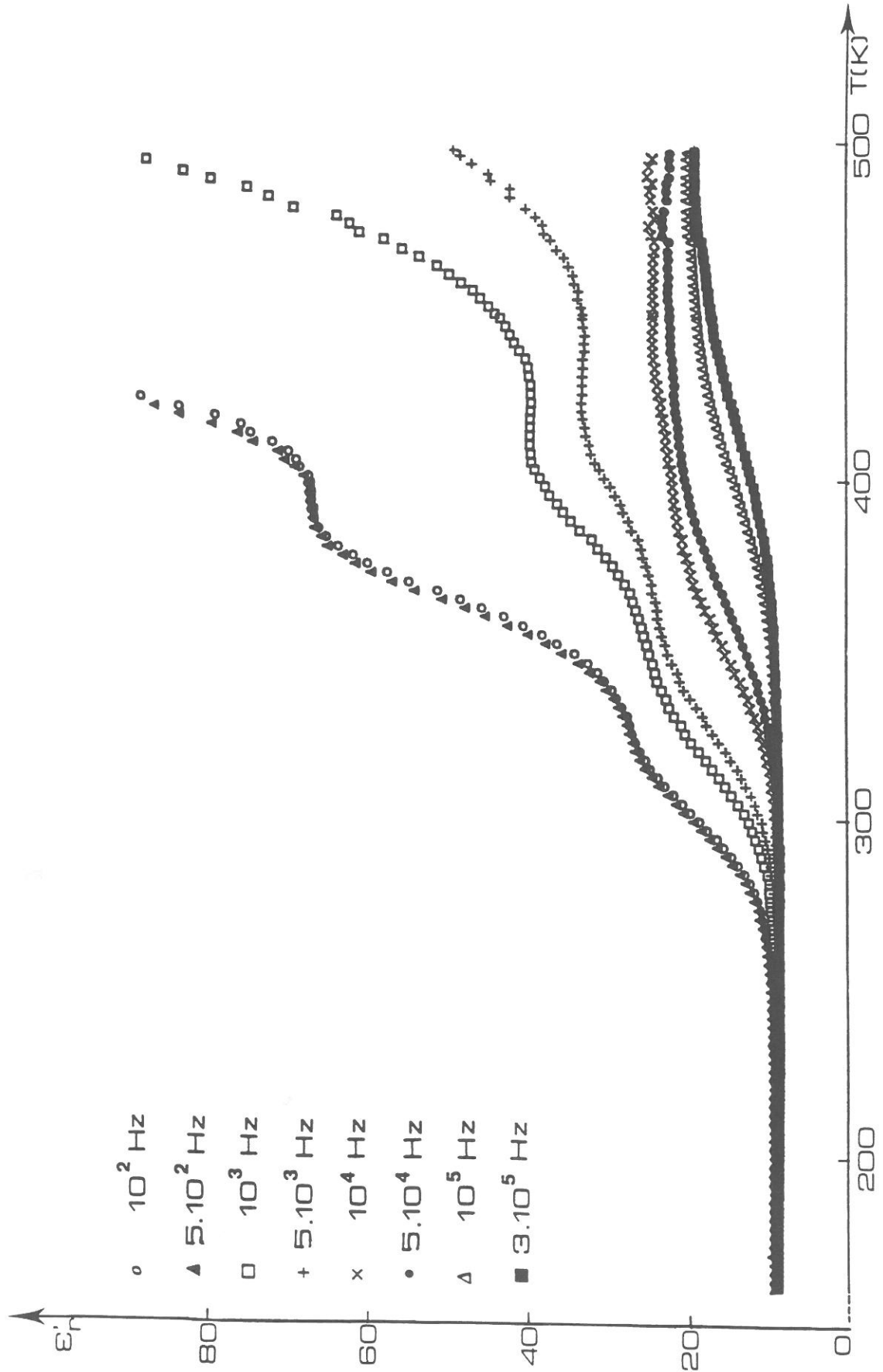


Fig.40 - Variation thermique de ϵ'_r à diverses fréquences pour une céramique de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

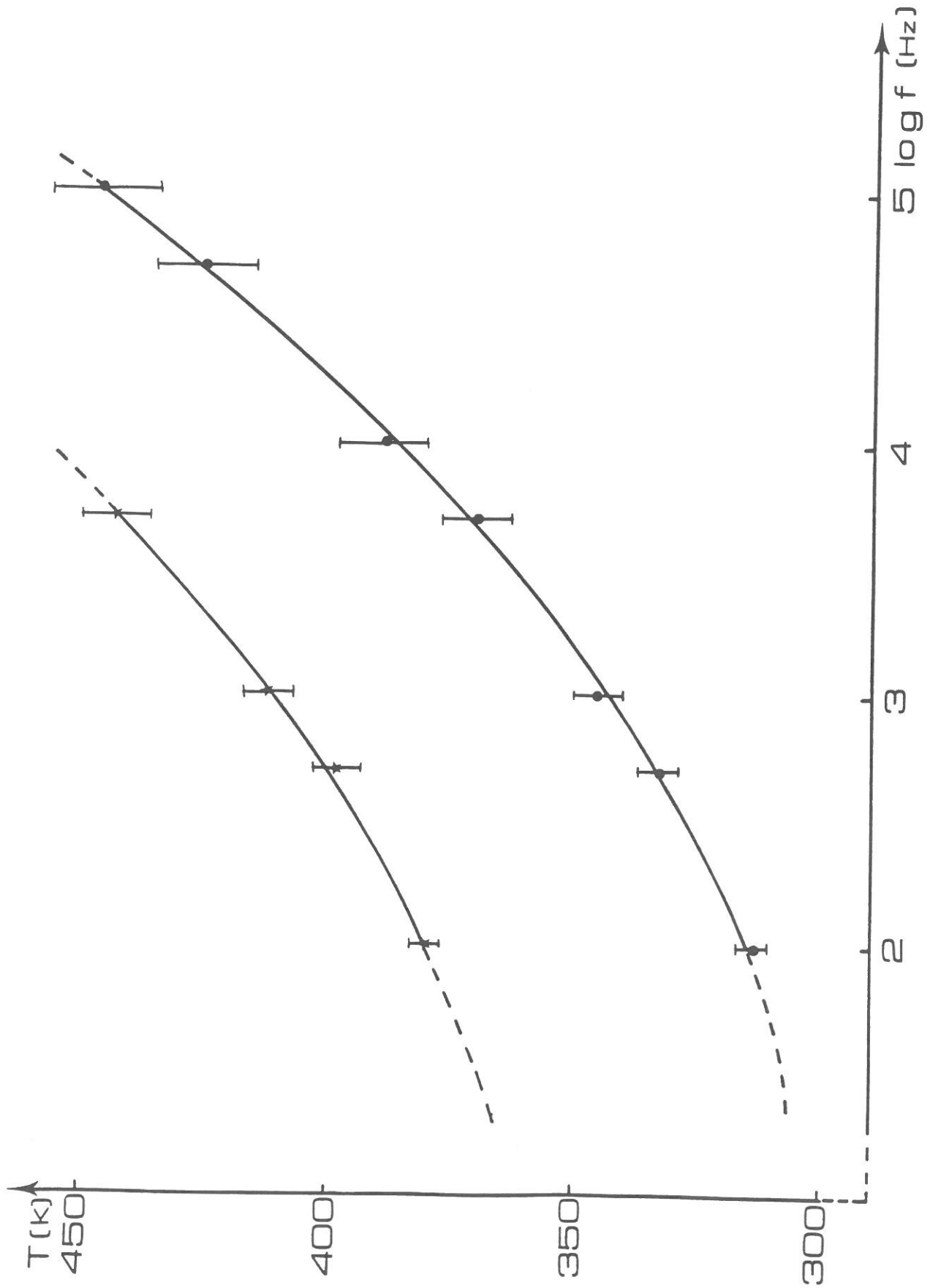


Fig.41 - Variation en fréquence des températures des deux anomalies de ϵ'_r ,
pour une céramique de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

respectivement, relevées à la figure 33.

VIII-C- DISCUSSION

Le système $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$ - $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ présente deux parties distinctes:

- l'une pour $0 \leq x \leq 0,80$. Ici comme pour les composés $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$) les études par diffraction X, microcalorimétrie et mesures diélectriques mettent en évidence, à des températures très voisines, une transition $Q_1 \longrightarrow Q_2$ sans changement du système cristallin de type ferroélectrique-paraélectrique.

- l'autre pour $0,80 < x \leq 1$. En plus des deux phases Q_1 et Q_2 , il apparaît deux nouvelles phases dérivées de Q_2 par des distorsions de natures différentes. Les trois transitions sont bien décelables par diffraction X et par mesures diélectriques, elles le sont beaucoup moins, pour certaines, par microcalorimétrie en raison des larges zones de coexistence des phases Q_1 et M, Q_1 et Q_2^* , et Q_2^* et M. Ces trois transitions sont fortement de premier ordre. La transition $Q_1 \longrightarrow Q_2^*$ peut présenter une hystérèse atteignant 170 degrés pour $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ ($x = 1$). La transition $M \longrightarrow Q_2$ est en revanche du second ordre.

Les domaines d'existence des phases M et surtout Q_2^* sont moins étendus à la chauffe, le système n'étant pas à l'équilibre. Ces deux phases dérivent de la phase prototype Q_2 . Des études par diffraction X ont été réalisées sur des poudres de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ présentant des granulométries différentes. Lorsque la taille moyenne des grains est voisine de $10 \mu\text{m}$ (Fig.42a) la séquence de transition obtenue est celle décrite précédemment: $Q_1 \longrightarrow Q_2^* \longrightarrow M \longrightarrow Q_2$. En revanche, après un très fort broyage, la taille des grains est comprise entre 1 et $5 \mu\text{m}$ (Fig.42b) et aucune transition n'est détectée. La phase Q_2 est conservée à l'état métastable dans tout le domaine de température de 15 à

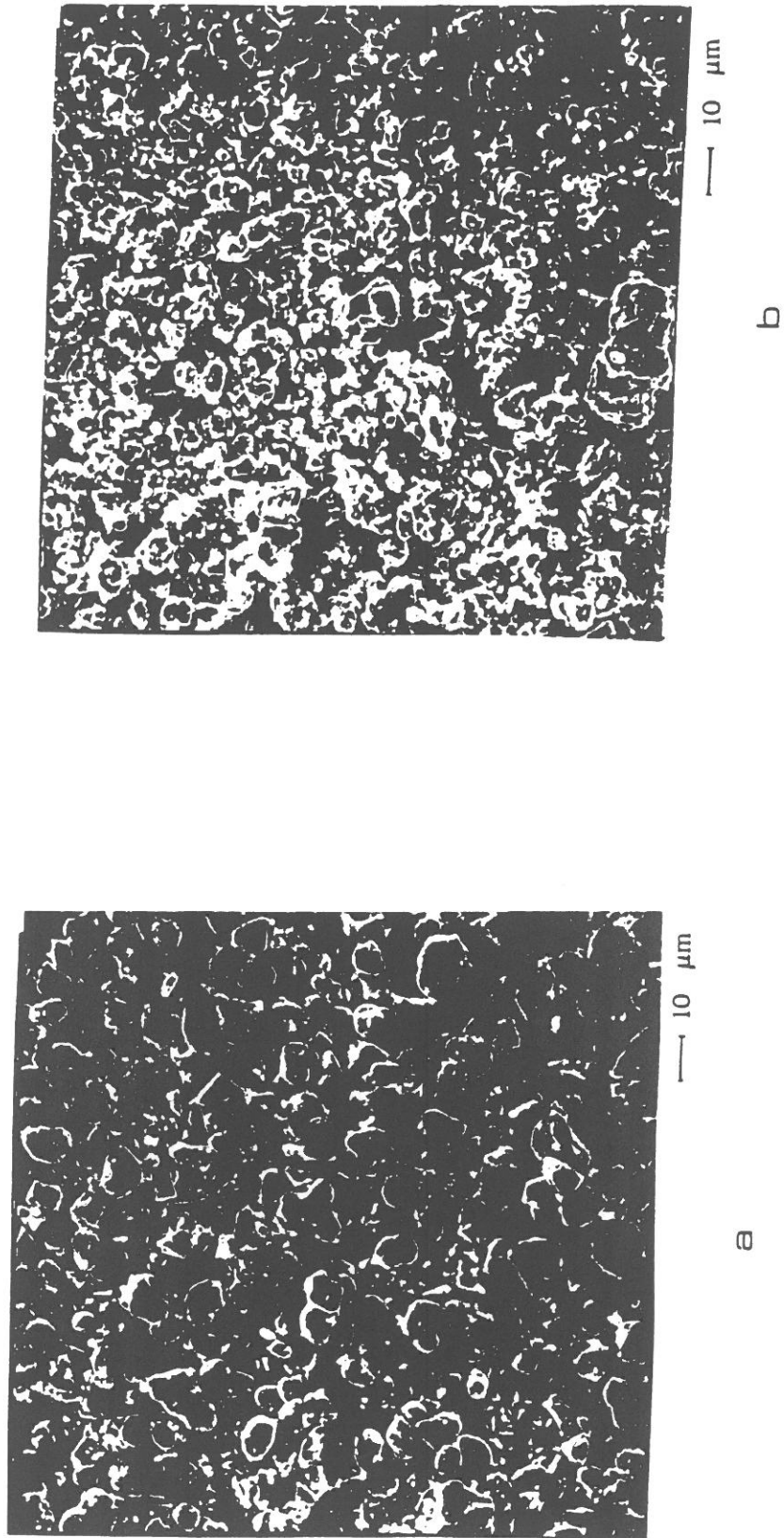


Fig.42 - Micrographie de la poudre du composé $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ après faible (a) ou fort (b) broyage.

400 K: la figure 43 montre que l'évolution du spectre de diffraction X en température correspond seulement à la dilatation thermique de la maille élémentaire de la phase Q_2^* . Un tel effet peut être corrélié soit à des contraintes internes dues à la faible taille des grains, soit à des défauts cristallins provenant du fort broyage (28). Des résultats analogues ont été relevés pour le composé ferroélectrique-ferroélastique $BaTiO_3$. La séquence

rhomboédrique $\xrightarrow{\sim 180K}$ orthorhombique $\xrightarrow{\sim 280K}$ quadratique $\xrightarrow{\sim 400K}$ cubique
disparaît dans le cas de grains submicroniques: ici aussi la phase prototype cubique subsiste alors de 50 à 400 K (28).

Les deux phases Q_2^* et M n'existent que pour des compositions riches en aluminium; c'est vraisemblablement la faible taille de l'ion Al^{3+} , comparée à celle des cations M^{3+} , qui est à l'origine des divers types de distorsions relevés pour ces deux phases ($r_{Al^{3+}} = 0,535 \text{ \AA}$, $r_{Ti^{3+}} = 0,670 \text{ \AA}$, $r_{V^{3+}} = 0,640 \text{ \AA}$, $r_{Cr^{3+}} = 0,615 \text{ \AA}$, $r_{Fe^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$, $r_{Ga^{3+}} = 0,620 \text{ \AA}$ (20)). En fait la déformation de l'environnement fluoré de l'aluminium est d'autant plus importante que la faible taille de Al^{3+} est associée à la grande polarisabilité de l'ion Pb^{2+} . En effet si les octaèdres sont très distordus, le doublet $6(sp)^2$ de Pb^{2+} peut se localiser de manière à combler les plus larges espaces entre les octaèdres. Ce raisonnement peut expliquer que les phases distordues n'existent pas dans le cas du strontium et du baryum en raison de la configuration sphérique, donc trop rigide, des ions Sr^{2+} et de Ba^{2+} .

L'anomalie apparente dans la séquence de transition, à savoir l'élévation de symétrie de la phase monoclinique M à la phase quadratique Q_2^* à température décroissante n'est pas unique. Citons à titre d'exemple la séquence $I4/mmm \rightarrow Abma \rightarrow P4_2/nm$ (au refroidissement) pour les composés

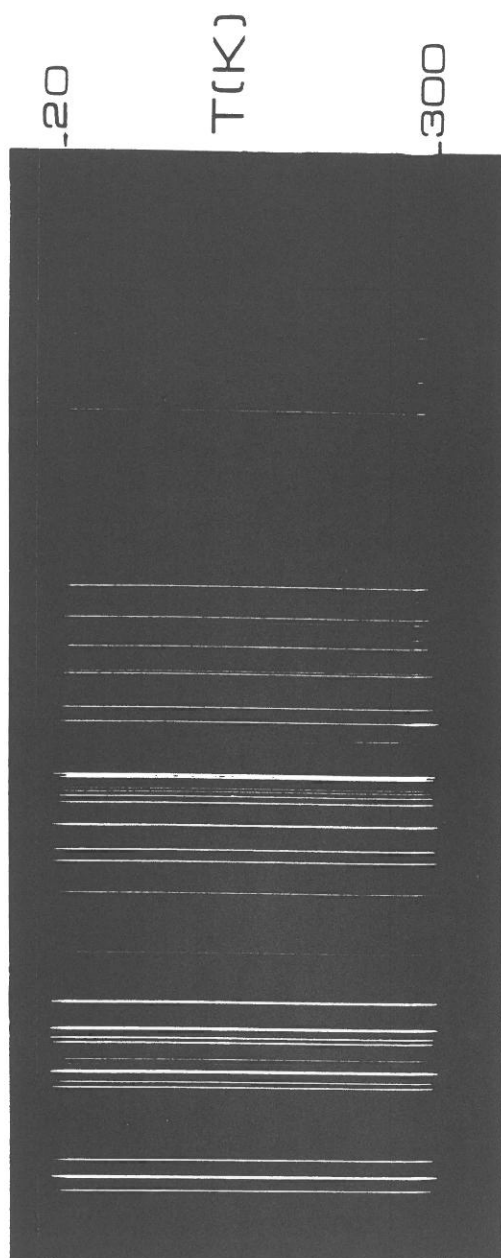


Fig.43 - Evolution thermique du spectre de poudre à grains fins ($1 < \phi_{\text{gr}} < 5 \mu\text{m}$) de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MCl}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cd}$): non seulement la phase orthorhombique est entourée par deux phases quadratiques mais la phase $\text{P4}_2/\text{ncm}$ possède également, tout comme pour la phase Q_2^* de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$, une maille multiple (29).

CHAPITRE IX

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE CRISTAUX DE TYPE $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$

La synthèse de monocristaux de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ a été envisagée selon plusieurs méthodes:

- (a) croissance par refroidissement lent d'une masse fondue de composition correspondant au rapport $\text{PbF}_2 / \text{AlF}_3 = 1,66$,
- (b) croissance en flux de chlorure de plomb,
- (c) croissance en flux, en utilisant une composition voisine de celle de l'eutectique du diagramme thermique $\text{PbF}_2\text{-AlF}_3$ comme fondant,
- (d) croissance par évaporation après dissolution en solution fluorhydrique à 40 % ,
- (e) croissance par la méthode de Bridgman (14).

Seules les méthodes (a) et (c) ont permis de synthétiser des monocristaux de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ ou de composition légèrement différente.

IX-A- CRISTAUX DE $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$

IX-A-1- Cristallogénèse

C'est la croissance par refroidissement lent de la masse fondue (méthode (a)) qui a conduit à l'obtention de cristaux de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$. Un mélange de deux grammes, correspondant au rapport $\text{PbF}_2/\text{AlF}_3 = 1,66$ c'est-à-dire à la composition $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$, est introduit dans un tube d'or en boîte à gants sèche. Celui - ci est scellé sous azote sec après dégazage à 423 K pendant 4 heures. Le tube est enfin placé dans la zone isotherme d'un four à résistance de Kanthal, puis porté à 993 K pendant 24 heures de manière à assurer une bonne homogénéité de la phase fondue. Un refroidissement lent, à une vitesse de 10 deg.h^{-1} de 993 à 823 K est suivi d'un refroidissement naturel de 823 K à température ambiante.

Les monocristaux obtenus se présentent sous forme de baguettes prismatiques à base carrée, transparentes et de dimensions voisines de $0,1 \times 0,1 \times 0,5 \text{ mm}^3$.

IX-A-2- Etude structurale de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ à température ambiante.

IX-A-2-a- Détermination de la structure

Le monocristal utilisé présente une forme prismatique incluse dans un parallélépipède droit primitif de dimensions $0,115 \times 0,134 \times 0,120 \text{ mm}^3$. Les études sur films (Bragg, Weissenberg, Buerger) sont en bon accord avec une symétrie quadratique, de groupe de Laüe 4/m. Les paramètres cristallins sont affinés à partir du spectre de poudre par la méthode des moindres carrés:

$$a = 20,1738(4) \text{ \AA} ; c = 7,2205(1) \text{ \AA}$$

Les masses volumiques mesurée et calculée impliquent huit groupements formulaires $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ par maille:

$$\rho_{\text{mes.}} = 6,66(5) \text{ g.cm}^{-3} ; \rho_{\text{calc.}} = 6,680 \text{ g.cm}^{-3} .$$

Les extinctions systématiques observées $h + k = 2n+1$ pour $(hk0)$, ($h = 2n+1$) pour $(h00)$ imposent le groupe spatial $P4/n$.

Les intensités diffractées sont mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf Nonius utilisant le rayonnement monochromatique $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) (monochromateur graphite). Les conditions principales d'acquisition sont précisées dans le tableau IX.1. Trois réflexions de contrôle ($\bar{6}42$), ($\bar{6}60$) et ($\bar{3}51$), enregistrées toutes les 200 réflexions ont fait apparaître une fluctuation d'intensité au plus égale à 5 % et sans aucun caractère systématique.

Les 5743 réflexions non nulles sont corrigées des effets de Lorentz - polarisation. Les corrections d'absorption sont effectuées à l'aide du programme SHELX 76 et du faciès idéalisé (30). Le coefficient de transmission

Tableau IX.1- Conditions principales d'acquisition des données de diffraction.

Diffractomètre automatique	CAD4-Enraf Nonius
Longueur d'onde	λ K $_{\alpha}$ (Mo) (0,7107 Å)
Monochromateur	Graphite
Coefficient d'absorption μ (cm $^{-1}$)	580
Coefficient de transmission	0,0136 < T < 0,0488
Température (K)	298
Espace réciproque exploré	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Domaine angulaire (°)} \\ \text{Gamme des indices} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} 0 < \theta < 30 \\ -28 \leq h \leq 28 \\ -28 \leq k \leq 28 \\ 0 \leq l \leq 10 \end{array} \right.$
$(\sin \theta / \lambda)_{\text{max.}}$ (Å $^{-1}$)	0,703
Mode de balayage	$\omega - 2\theta$
Largeur de balayage (°)	0,60 + 0,35 tg θ
Ouverture du compteur (mm)	1,50 + 3 tg θ
Nombre de réflexions	18502 $\left\{ \begin{array}{l} 6854 \text{ nulles} \\ 11648 \text{ non nulles} \end{array} \right.$
Nombre de réflexions indépendantes avec $I > 3\sigma$ (I)	1276
$R_{\text{int.}}$ $\left\{ \begin{array}{l} - \text{avant correction d'absorption} \\ - \text{après correction d'absorption} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,051 \\ 0,048 \end{array} \right.$



T est tel que $0,014 < T < 0,049$ ($\bar{T} = 0,031$). Les moyennes des réflexions équivalentes conduisent à 1276 réflexions indépendantes vérifiant $I > 3\sigma(I)$ avec $\sigma(I) = |I_T + I_F|^{1/2}$ où I_T et I_F correspondent respectivement à l'intensité totale et à l'intensité du fond continu. Le tableau IX.1 indique les valeurs de l'indice de cohérence interne $R_{int.}$:

$$R_{int.} = \frac{\sum_i \sum_j |F_{oij} - \langle F_o \rangle_i|}{\sum F_o}$$

calculé dans l'hypothèse d'une symétrie quadratique (classe de Lâue 4/m).

Tous les calculs sont effectués à l'aide de la chaîne de traitement SHELX (30). Les facteurs de diffusion atomique utilisés pour les espèces Pb^{2+} , Al^{3+} et F^- ainsi que les termes de correction de dispersion anormale sont tirés des Tables Internationales de Cristallographie (31). Le schéma de pondération $\omega = 1/\sigma^2(F_o)$ est adopté.

IX-A-2-b- Affinement de la structure

La recherche d'une hypothèse " d'atomes lourds " pour $Pb_5Al_3F_{19}$ est basée sur la construction d'une maille double de celle de $Pb_5Cr_3F_{19}$: ($a(Pb_5Al_3F_{19}) \sim \sqrt{2} a(Pb_5Cr_3F_{19})$) (10). La matrice de passage du groupe d'espace polaire I4cm au groupe d'espace centrosymétrique P4/n, permet de formuler une hypothèse de départ pour tous les atomes de plomb. Un coefficient de désaccord $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum F_o = 0,26$ est ainsi obtenu. Le calcul des fonctions différence successives laisse apparaître les différents sites des atomes d'aluminium Al(1), Al(2), Al(3), Al(4) et Al(5) ainsi que ceux des atomes de fluor. Les divers calculs effectués en considérant une agitation thermique isotrope pour tous les atomes, permettent d'obtenir la valeur $R = 0,077$. A ce niveau de calcul, quelques remarques sont à formuler:

- la fonction différence de Fourier finale indique une densité électronique résiduelle de l'ordre de $6 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ au voisinage de l'atome de plomb en site Pb(5).

- il semble y avoir une dérive de la côte des atomes de fluor formant la chaîne d'octaèdres comprenant les deux sites Al(1) et Al(2). Les distances Al-F sont anormalement courte et longue comparées à la valeur moyenne de la liaison Al-F (1,835 Å) obtenue à partir des rayons ioniques de Al^{3+} et de F^- en coordinences 6 et 3 respectivement. Les valeurs des paramètres d'agitation thermique isotrope correspondants n'ont aucune signification physique.

Des calculs complémentaires ont alors été effectués :

- en considérant les agitations thermiques anisotropes des atomes de plomb,
- en bloquant à tour de rôle, puis en libérant les positions et les agitations thermiques isotropes des atomes dans les sites Al(1), et Al(2) ainsi que celles des atomes de fluor qui leur sont liés.

Si le facteur de désaccord diminue jusqu'à $R = 0,054$, les problèmes signalés ci-dessus demeurent et les écarts types observés traduisent l'obtention d'un minimum relativement " plat " de la fonction de coût. Afin d'optimiser les valeurs de ces divers paramètres, les divers essais suivants ont été réalisés:

- travail sur fichier de facteurs de structure qui après sélection, sont les plus sensibles aux contributions des atomes d'aluminium et de fluor,
- hypothèse de divers types de " non stœchiométrie " éventuelle,
- répartition de l'atome de plomb en site Pb(5) avec des taux d'occupation statistiques.

Malgré un gain sur la valeur du coefficient de désaccord R, ces divers essais ne permettent pas de résoudre de façon satisfaisante les problèmes cristallographiques indiqués plus haut. Dans ces conditions le schéma final est

proposé en imposant les paramètres suivants : agitations thermiques anisotropes individuelles pour les atomes de plomb, valeurs moyennes d'agitation thermique isotrope pour les atomes d'aluminium et de fluor, côtes z fixées aux valeurs 0 et 0,5 pour les atomes de fluor F1(1) et F2(1). Les coefficients de désaccord obtenus dans le cycle final d'affinement ont alors pour valeurs $R = 0,0581$ et $R_w = \left[\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum \omega F_o^2 \right]^{1/2} = 0,0571$. Le rapport Δ/σ (écart calculé sur la variable / écart type sur cette variable) est inférieur à 0,3. Le facteur d'extinction secondaire vaut $x = 8(1) \cdot 10^{-5}$. La densité électronique résiduelle au voisinage de Pb(5) est de $6e^- \text{ \AA}^{-3}$. Le tableau IX.2 regroupe les résultats d'affinement de la structure. Les tableaux IX.3 et IX.4 regroupent les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope ou équivalents enfin les distances interatomiques sont données au tableau IX.5 .

IX-A-2-c- Description de la structure

Le réseau cristallin de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ possède deux types d'octaèdres de fluor légèrement distordus. Les uns de formule $(\text{AlF}_5)^{2-}$ sont liés par les sommets et forment des chaînes; la distance moyenne Al-F est égale à 1,788 (82) Å. Les autres de formule $(\text{AlF}_6)^{3-}$ sont isolés; la distance Al-F moyenne est alors 1,802 (78) Å. Les atomes de plomb occupant les sites Pb(1), Pb(2), Pb(3) et Pb(4) entourent les chaînes d'octaèdres. Les atomes Pb(1), Pb(2) et Pb(4) sont eux-mêmes entourés de neuf atomes de fluor, Pb(3) ayant lui, une coordinence égale à 10. Les atomes de plomb restants occupent le site Pb(5) et forment des chaînes en zig-zag se développant dans la direction de l'axe Oz; leur environnement fluoré est égal à neuf. La figure 44 montre la projection du réseau cristallin selon Oz.

Tableau IX.2- Résultat d'affinement de la structure.

Schéma de pondération (ω)	$1/\sigma^2 (F_o)$
Paramètre d'extinction secondaire $F_c = F (1 - 10^{-4} \times F^2 / \sin \theta)$	$x = 8(1).10^{-5}$
Densité électronique résiduelle	$6e^{-}\text{\AA}^{-3}$
Valeur finale des coefficients de désaccord	$R = 0,0581$ $R_\omega = 0,0571$

Tableau IX.3 - Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope ou équivalents.

$$B_{eq}(\text{\AA}^2) = 8\pi^2/3 \sum_{i=1} \sum_{j=1} a_i^* a_j^* U_{ij} (a_i^3 \cdot a_j^3)$$

Atome	Position	x	y	z	B_{eq} ou $B_{iso}(\text{\AA}^2)$
Pb(1)	8(g)	0,1735(1)	0,0866(1)	0,0089(5)	1,74(12)
Pb(2)	8(g)	0,1103(1)	0,1742(1)	0,5036(4)	1,20(10)
Pb(3)	8(g)	0,1700(1)	0,8890(1)	0,0008(5)	1,17(11)
Pb(4)	8(g)	0,9117(1)	0,1721(1)	0,4958(5)	1,40(10)
Pb(5)	8(g)	0,9932(2)	0,9859(2)	0,2350(9)	3,57(13)
Al(1)	2(c)	0,2500	0,2500	0,2382(70)	0,81(10) ^(a)
Al(2)	2(c)	0,2500	0,2500	0,7575(104)	0,81(10) ^(a)
Al(3)	4(f)	0,2500	0,7500	0,2437(46)	0,81(10) ^(a)
Al(4)	8(g)	0,0066(8)	0,1668(9)	0,0055(32)	0,81(10) ^(a)
Al(5)	8(g)	0,8350(10)	0,0103(9)	0,4919(29)	0,81(10) ^(a)
F1(1)	2(c)	0,2500	0,2500	0,0000*	2,16(11) ^(a)
F2(1)	2(c)	0,2500	0,2500	0,5000*	2,16(11) ^(a)
F3(1)	8(g)	0,2154(15)	0,1699(17)	0,2324(64)	2,16(11) ^(a)
F1(2)	8(g)	0,7805(15)	0,8311(16)	0,2443(70)	2,16(11) ^(a)
F1(3)	2(a)	0,2500	0,7500	0,000	2,16(11) ^(a)
F2(3)	8(g)	0,8344(16)	0,2167(16)	0,2221(60)	2,16(11) ^(a)
F3(3)	8(g)	0,1657(16)	0,7824(16)	0,2343(69)	2,16(11) ^(a)
F4(3)	2(b)	0,7500	0,2500	0,5000	2,16(11) ^(a)
F1(4)	8(g)	0,0708(19)	0,1730(18)	0,8458(61)	2,16(11) ^(a)
F2(4)	8(g)	0,9496(17)	0,1377(18)	0,8413(55)	2,16(11) ^(a)
F3(4)	8(g)	0,9430(18)	0,1473(19)	0,1574(52)	2,16(11) ^(a)
F4(4)	8(g)	0,0672(17)	0,1943(17)	0,1677(56)	2,16(11) ^(a)
F5(4)	8(g)	0,9870(16)	0,2536(16)	0,9815(77)	2,16(11) ^(a)
F6(4)	8(g)	0,0285(18)	0,0794(19)	0,0436(52)	2,16(11) ^(a)
F1(5)	8(g)	0,9208(18)	0,0351(17)	0,5002(70)	2,16(11) ^(a)
F2(5)	8(g)	0,8564(17)	0,9475(17)	0,3156(54)	2,16(11) ^(a)
F3(5)	8(g)	0,8426(17)	0,9437(18)	0,6774(55)	2,16(11) ^(a)
F4(5)	8(g)	0,8179(15)	0,0718(19)	0,6757(65)	2,16(11) ^(a)
F5(5)	8(g)	0,8325(16)	0,0733(16)	0,3172(59)	2,16(11) ^(a)
F6(5)	8(g)	0,7505(17)	0,9910(17)	0,4570(73)	2,16(11) ^(a)
F(6)	8(g)	0,8964(19)	0,0229(20)	-0,0123(60)	2,16(11) ^(a)
F(7)	8(g)	0,0188(19)	0,1048(19)	0,5130(70)	2,16(11) ^(a)

* coordonnées fixées.

(a) valeurs moyennées.

Tableau IX.4 - Valeurs des agitations anisotropes du plomb ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb(1)	26,3(2)	15,8(2)	23,9(4)	4,1(2)	- 1,1(2)	-1,1(2)
Pb(2)	12,4(2)	20,5(2)	12,7(3)	-3,1(1)	0,8(2)	0,0(2)
Pb(3)	14,6(2)	9,3(2)	20,6(4)	0,3(1)	- 1,7(2)	-3,3(2)
Pb(4)	15,8(2)	26,3(2)	11,0(3)	3,5(1)	1,7(2)	-4,1(2)
Pb(5)	53,2(2)	60,0(3)	22,4(3)	5,1(2)	-12,7(2)	-9,6(2)

Tableau IX.5 - Distances interatomiques (Å).

Pb(1) - F3(5)	2,368(40) ⁽ⁱ⁾	Pb(2) - F(7)	2,317(44) ⁽ⁱ⁾
- F3(1)	2,478(40) ⁽ⁱ⁾	- F6(5)	2,574(43) ^(iv)
- F5(4)	2,497(42) ⁽ⁱⁱ⁾	- F1(4)	2,596(42) ⁽ⁱ⁾
- F2(5)	2,515(39) ⁽ⁱⁱⁱ⁾	- F4(4)	2,608(39) ⁽ⁱⁱ⁾
- F(6)	2,620(43) ⁽ⁱⁱⁱ⁾	- F1(2)	2,859(40) ⁽ⁱ⁾
- F1(2)	2,638(40) ⁽ⁱ⁾	- F2(5)	2,860(38) ⁽ⁱⁱⁱ⁾
- F4(4)	2,929(39) ⁽ⁱⁱ⁾	- F3(5)	2,875(39) ⁽ⁱⁱⁱ⁾
- F6(4)	2,939(40) ⁽ⁱ⁾	- F3(1)	2,887(39) ⁽ⁱ⁾
- F1(4)	2,952(42) ⁽ⁱ⁾	- F1(2)	2,859(40) ⁽ⁱⁱ⁾
Pb(3) - F(6)	2,227(43) ⁽ⁱⁱ⁾	Pb(4) - F(7)	2,554(45) ⁽ⁱ⁾
- F5(5)	2,419(39) ⁽ⁱⁱⁱ⁾	- F6(5)	2,543(43) ^(iv)
- F4(5)	2,478(43) ⁽ⁱⁱⁱ⁾	- F3(4)	2,572(40) ⁽ⁱ⁾
- F5(4)	2,510(43) ⁽ⁱⁱ⁾	- F3(3)	2,660(40) ⁽ⁱⁱⁱ⁾
- F3(4)	2,653(40) ⁽ⁱⁱⁱ⁾	- F2(3)	2,673(39) ⁽ⁱ⁾
- F2(3)	2,673(39) ⁽ⁱⁱⁱ⁾	- F2(4)	2,699(40) ⁽ⁱ⁾
- F2(4)	2,722(40) ⁽ⁱⁱⁱ⁾	- F1(5)	2,770(43) ⁽ⁱ⁾
- F3(3)	2,734(40) ⁽ⁱ⁾	- F5(5)	2,861(39) ⁽ⁱ⁾
- F2(3)	2,998(39) ⁽ⁱⁱ⁾	- F4(5)	3,060(42) ⁽ⁱ⁾
- F3(3)	3,040(40) ^(v)		

Tableau IX.5 (suite)

Pb(5) - F6(4)	2,444(42) ⁽ⁱⁱⁱ⁾
- F6(4)	2,445(42) ⁽ⁱ⁾
- F(7)	2,591(47) ⁽ⁱⁱⁱ⁾
- F1(5)	2,604(45) ⁽ⁱⁱⁱ⁾
- F1(5)	2,616(45) ⁽ⁱ⁾
- F(6)	2,749(45) ⁽ⁱ⁾
- F2(4)	2,802(42) ⁽ⁱⁱⁱ⁾
- F2(5)	2,925(40) ⁽ⁱ⁾

Al(1) - F1(1)	1,719(50)
- F3(1)	1,760(50) ⁽ⁱ⁾
- F3(1)	1,760(50) ⁽ⁱⁱ⁾
- F3(1)	1,760(50) ^(vi)
- F3(1)	1,760(33)
- F2(1)	1,890(50)

Al(2) - F1(2)	1,748(62) ⁽ⁱ⁾
- F1(2)	1,748(62) ⁽ⁱⁱ⁾
- F1(2)	1,748(62) ^(vi)
- F1(2)	1,748(62)
- F1(1)	1,750(25)
- F2(1)	1,859(25)

Al(3) - F1(3)	1,760(11)
- F3(3)	1,823(50)
- F3(3)	1,823(50) ⁽ⁱ⁾
- F3(3)	1,823(50) ^(vi)
- F2(3)	1,837(47) ⁽ⁱⁱ⁾
- F2(3)	1,837(47) ^(vi)
- F4(3)	1,850(11)

Al(4) - F3(4)	1,733(42) ⁽ⁱ⁾
- F1(4)	1,739(44) ⁽ⁱ⁾
- F2(4)	1,752(42) ⁽ⁱ⁾
- F4(4)	1,791(51) ⁽ⁱ⁾
- F5(4)	1,804(39) ⁽ⁱ⁾
- F6(4)	1,837(43) ⁽ⁱ⁾

Al(5) - F6(5)	1,767(41) ⁽ⁱ⁾
- F5(5)	1,791(42) ⁽ⁱ⁾
- F1(5)	1,803(42) ⁽ⁱ⁾
- F2(5)	1,847(41) ⁽ⁱ⁾
- F4(5)	1,848(47) ⁽ⁱ⁾
- F3(5)	1,903(41) ⁽ⁱ⁾

Codes de symétrie:

(i) $1/2-x, 1/2-y, z$	(ii) $y, 1/2-x, z$	(iii) $1/2+x, 1/2+y, 1-z$
(iv) $1/2+y, 1-x, 1-z$	(v) $1-y, 1/2+x, 1-z$	(vi) $1/2-y, x, z$

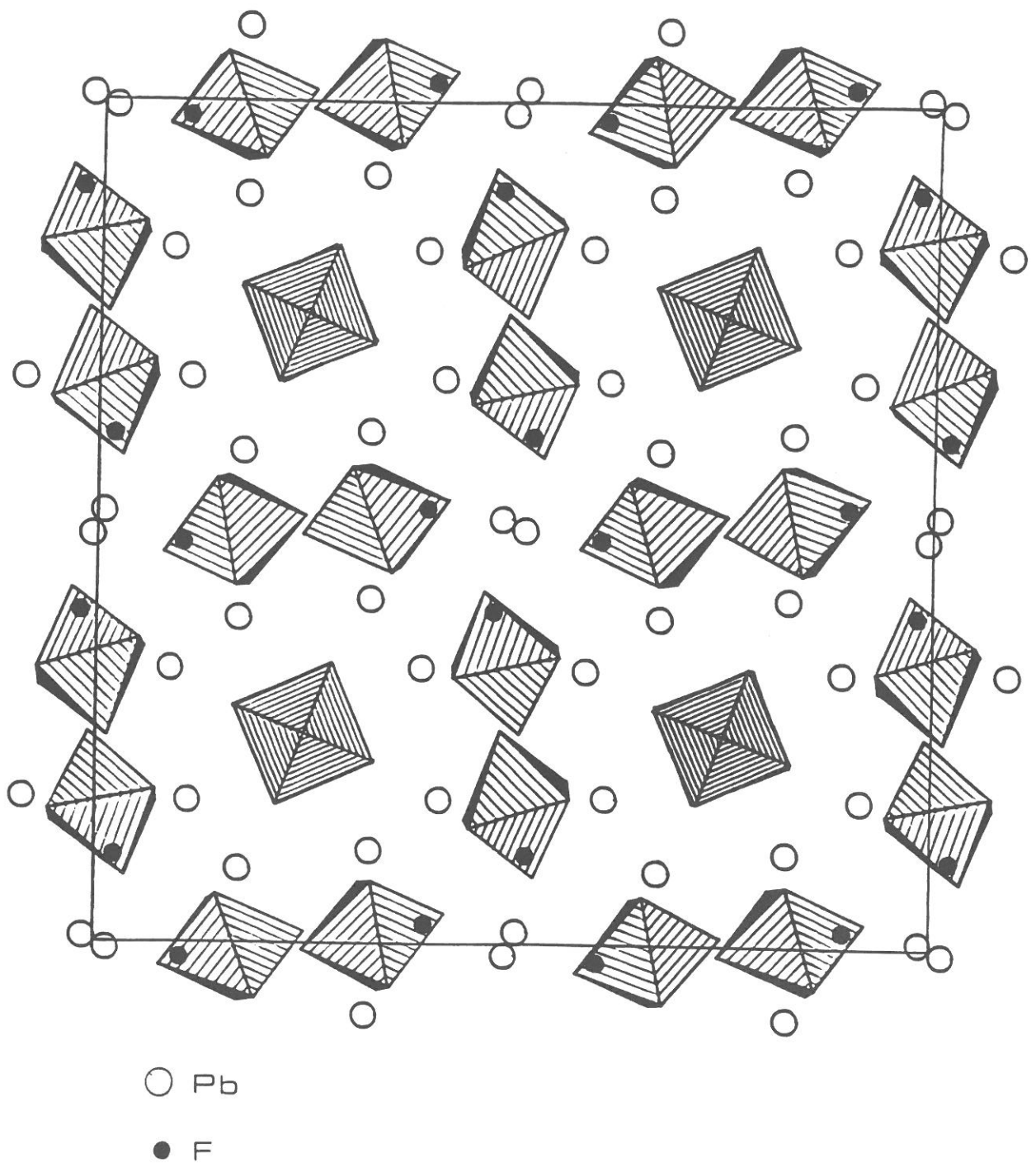


Fig.44 - Projection selon Oz du réseau cristallin de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

IX-A-2-d- Discussion sur le modèle structural

L'ensemble des hypothèses adoptées a permis de déterminer une structure moyenne, avec une valeur acceptable du coefficient de désaccord ($R = 0,581$). Quelques anomalies subsistent toutefois: une densité électronique résiduelle d'environ $6e^- \text{ \AA}^{-3}$ à une distance du site Pb(5) voisine de $1,03 \text{ \AA}$ (correlée à une forte valeur de l'agitation thermique isotrope équivalente de Pb(5), $3,57(13) \text{ \AA}^2$) et une dérive de certaines longueurs de liaisons Al-F.

Un diffractogramme théorique calculé à l'aide du modèle moyen proposé, montre un très bon accord avec le spectre observé pour la phase Q_2^* (Fig.26; chap.VIII) et en particulier pour toutes les raies de surstructure (Fig.45). Ce résultat conforte la validité de notre modèle. Le composé $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ présente une transition $Q_2^* \rightarrow M$ (phase monoclinique) au voisinage de la température ambiante. Il n'est pas totalement exclu que l'acquisition des données effectuée théoriquement à 298 K n'ait pu être momentanément perturbée par une légère variation de la température environnante. Cette éventualité, ainsi qu'une correction incomplète des problèmes liés à l'absorption, pourraient être à l'origine des quelques difficultés rencontrées.

IX-A-3- Etude optique en lumière polarisée

La phase $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ cristallise dans le système quadratique, à température ambiante, elle ne possède donc qu'un seul axe optique confondu avec l'axe c de maille élémentaire. Les études optiques ont été effectuées sur un cristal observé perpendiculairement au plan (110).

IX-A-3-a- Variation thermique de la structure en domaines

La variation thermique de la structure en domaines a été suivie dans la gamme de température $77 < T < 373 \text{ K}$. Lors de la chauffe, des parois de

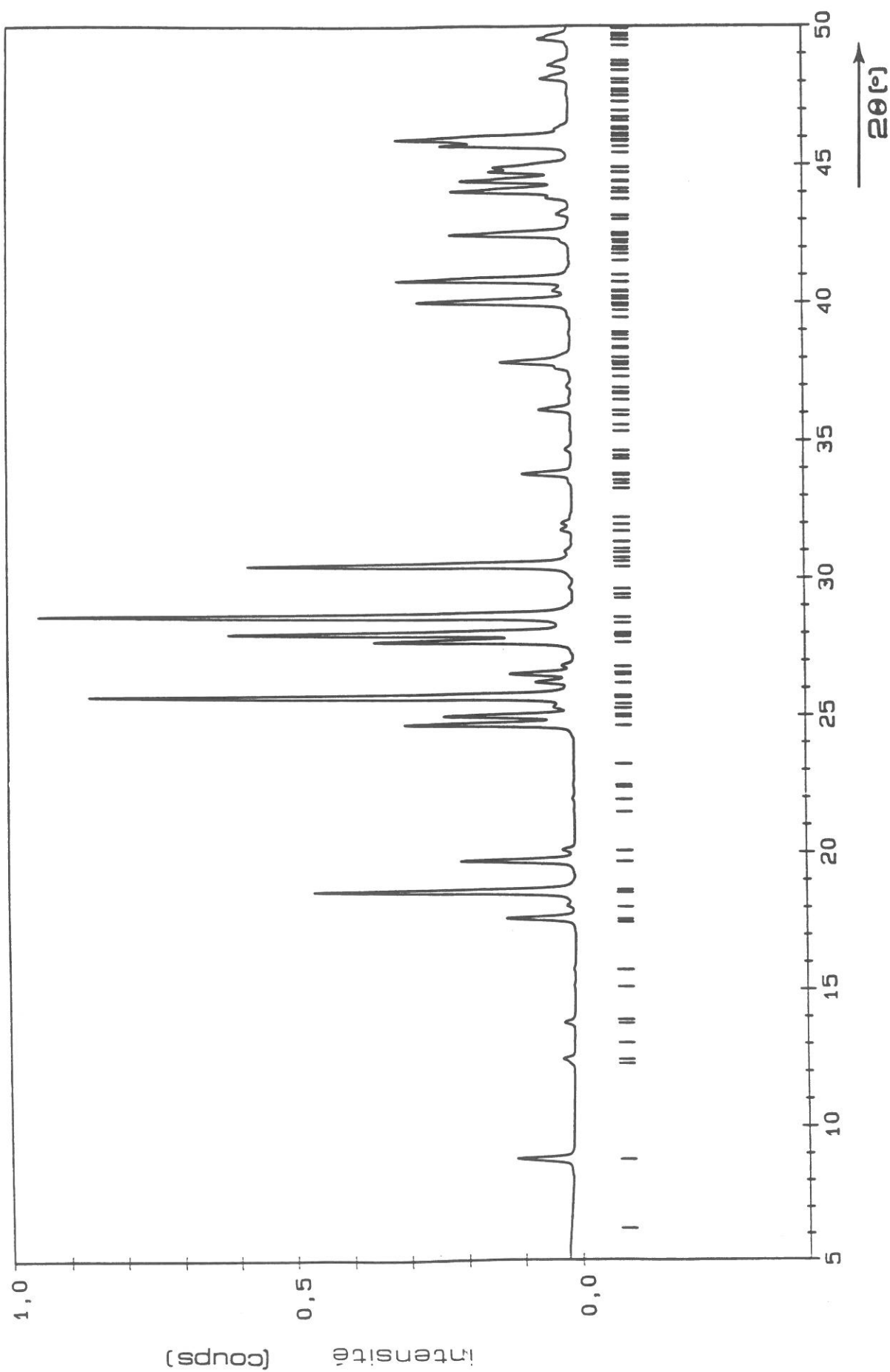


Fig.45 - Diffractogramme théorique calculé avec le modèle proposé
(de groupe d'espace P4/n).

domaines ferroélastiques apparaissent à 300 ± 5 K; elles sont distantes d'environ $2 \mu\text{m}$ et sont parallèles à l'axe lent du cristal; les domaines disparaissent ensuite à 347 ± 5 K. Au cours du refroidissement, la structure en domaines réapparaît à 345 ± 5 K et elle disparaît de nouveau à 290 ± 5 K. La transition à environ 345 K sans coexistence des deux phases et sans hystérèse vraiment notable semble du second ordre; en revanche celle observée à environ 295 K présente une hystérèse et laisse apparaître sur quelques degrés les deux phases avec et sans domaines, elle est certainement du premier ordre.

L'apparition ou la disparition de la structure en domaines ferroélastiques est caractéristique d'un changement de système cristallin. La phase prototype de haute température Q_2 étant quadratique il n'y a pas de doute que les deux transitions détectées par mesure optique correspondent à la séquence $Q_2^* \rightarrow M \rightarrow Q_2$.

IX-A-3-b- Mesure de la biréfringence

L'évolution thermique de la biréfringence $\Delta n(100) = n_c - n_a$ a été suivie sous courant d'azote sec de 173 à 473 K. La figure 46 montre un maximum large de Δn tant à la chauffe qu'au refroidissement sans hystérèse à $T = 340 \pm 10$ K. Cette température est en accord avec les études précédentes impliquant qu'il s'agit d'une transition du second ordre entre les deux phases monoclinique M et quadratique prototype Q_2 .

IX-A-4- Discussion

Les valeurs des températures de transition déterminées par mesures optiques sur monocristal sont en excellent accord avec celles obtenues par diffraction X en température pour la composition $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ et reportées aux

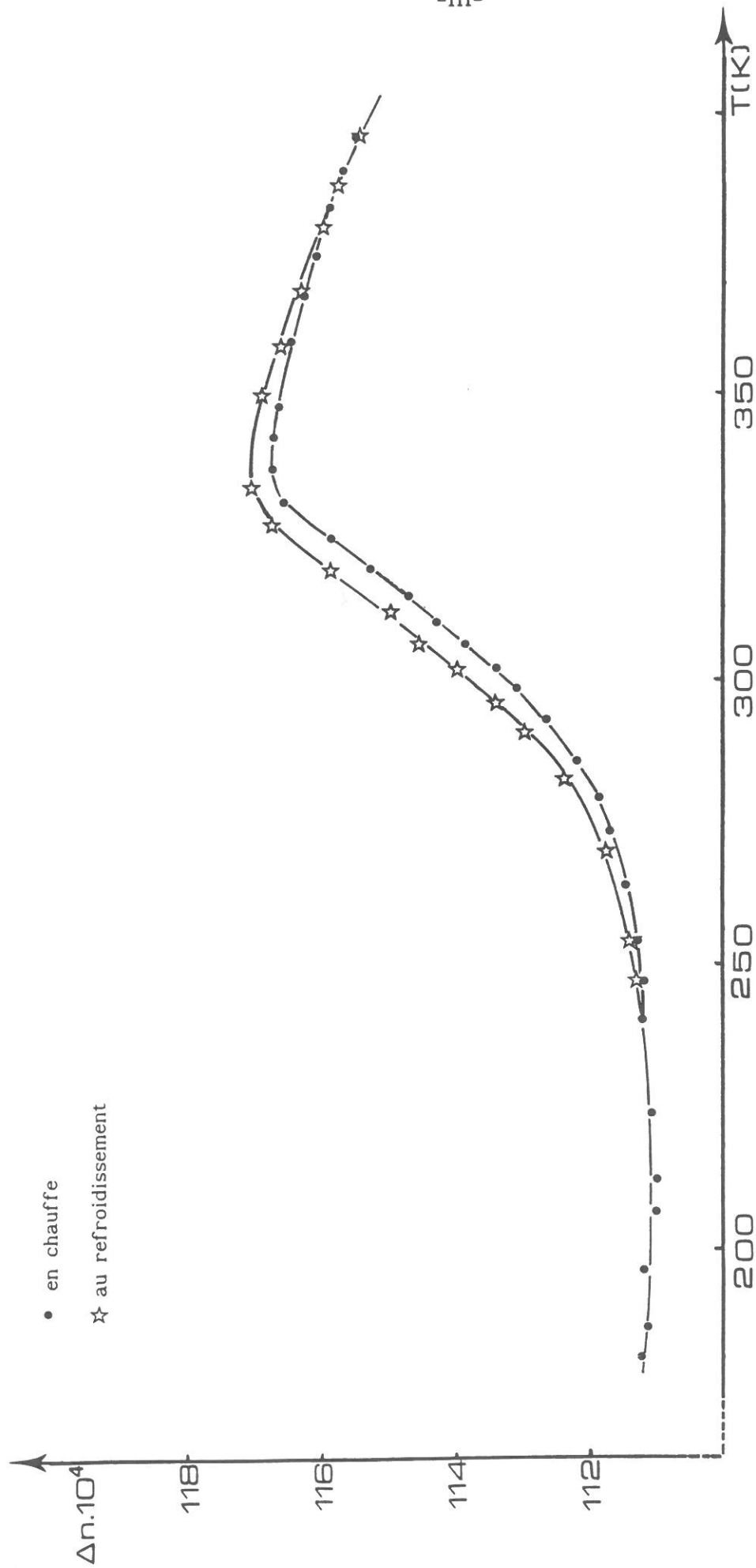


Fig.46 - Evolution thermique de la biréfringence d'un cristal de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

figures 33 et 34 (32). Par ailleurs, une étude en diffraction X sur cristal effectuée à 77 K a montré que le groupe ponctuel était bien 4mm comme pour la phase Q_1 de composition $Pb_5Al_3F_{19}$. L'ensemble de ces mesures constitue une méthode d'analyse indirecte qui implique que les cristaux obtenus possèdent bien la composition $Pb_5Al_3F_{19}$.

Bien que présentant quelques imperfections, la détermination structurale de la phase Q_2^* ne laisse aucun doute quant au groupe de Laüe centrosymétrique 4/m. L'examen à 300 K des positions atomiques des atomes d'aluminium dans $Pb_5Al_3F_{19}$ (Tableau IX.3) montre que les déplacements Δz définis au chapitre I-F sont soit nuls, soit de sens opposés conduisant ainsi à une polarisation spontanée résultante nulle. Ainsi quoique la phase Q_2^* ne puisse être considérée comme la vraie phase paraélectrique, qui est en réalité la phase prototype Q_2 , l'origine de la ferroélectricité dans la phase Q_1 est certainement corrélée principalement à des déplacements des cations M^{3+} au sein des octaèdres fluorés.

IX-B- MONOCRISTAUX DE COMPOSITION DERIVEE DE $Pb_5Al_3F_{19}$

L'élaboration de monocristaux de plus grande taille nécessite tout d'abord une bonne connaissance du diagramme thermique du système $PbF_2 - AlF_3$.

IX-B-1- Diagramme thermique du système $PbF_2 - AlF_3$

Le diagramme thermique du système $PbF_2 - AlF_3$ avait déjà été déterminé par Shore et Wanklyn et plus récemment par Moulton et Feigelson (Fig.47) (33, 34). La différence entre leur processus de préparation (atmosphère sèche) et le nôtre (atmosphère sèche, mais en tube scellé) nous a amenée à contrôler leurs résultats grâce à une étude par micro-analyse thermique différentielle sur une quinzaine de compositions. Le tableau IX.6 permet de comparer les

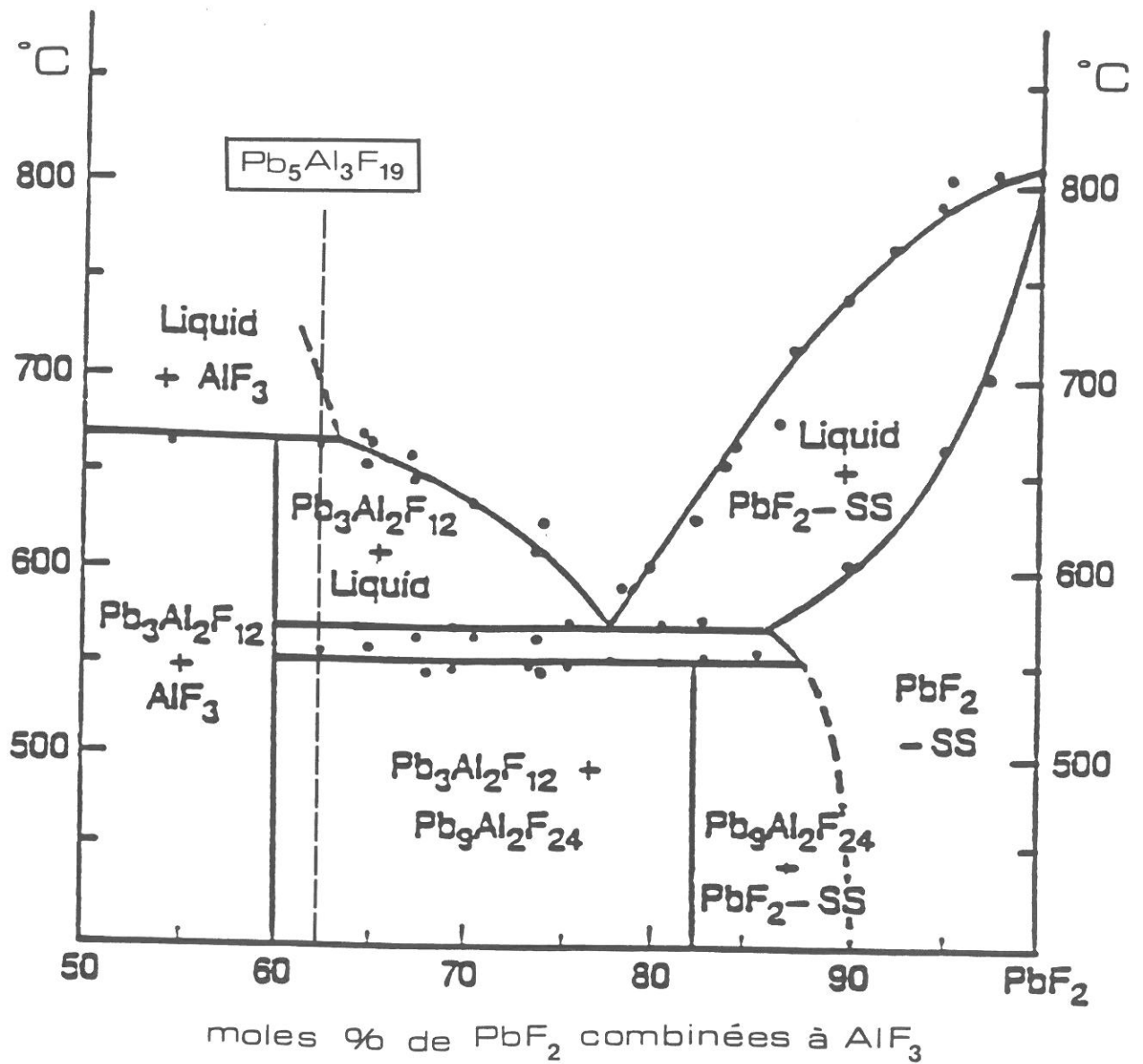


Fig.47 - Diagramme de phases partiel du système PbF_2 - AlF_3 (34).

Tableau IX.6 - Quelques données caractéristiques relatives au diagramme thermique du système $\text{PbF}_2 - \text{AlF}_3$.

Atmosphère gazeuse	$T_{\text{eut.}}$ ($\pm 10\text{K}$)	$T_{\text{pér.}}$ ($\pm 10\text{K}$)	$x_{\text{eut.}}^{(\pm 1)}$ (a)	$x_{\text{pér.}}^{(\pm 1)}$ (a)	réf.
Azote sec	843	923	76	70	33
Argon sec	838	938	77	63	34
Tube scellé (azote sec) dégazage à 423K sous-vide	835	935	78	66	*

* Ce travail.

(a) les compositions x sont données en moles % de PbF_2 combinées à AlF_3 .

modes opératoires et la correspondance relativement bonne des températures et compositions des points eutectique et péritectique (35).

IX-B-2- Cristallogénèse

La croissance cristalline a été effectuée par refroidissement lent à partir d'un mélange comportant 72 % en moles de PbF_2 . En effet, la décomposition péritectique nous a conduite à choisir pour composition de départ, non pas 62,5 % c'est-à-dire un rapport $\text{PbF}_2/\text{AlF}_3 = 1,66$ qui correspondrait à $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ pur, mais une composition plus riche en PbF_2 située entre celles de l'eutectique et du péritectique (Tableau IX.6). Dix grammes de mélange intimement broyé sont introduits, en boîte à gants sèche, dans un creuset de type Bridgman en Pt/Rh 10 % de grande taille (environ 15 cm^3). Après un dégazage à 423 K pendant 4 heures le tube est scellé sous azote sec, puis porté à 823 K pendant 15 heures; le creuset est ensuite placé dans la zone isotherme du four à 993 K. La descente en température est effectuée de 993 à 823 K à la vitesse de $0,5 \text{ deg.h}^{-1}$, puis de 823 K à la température ambiante à 10 deg.h^{-1} .

Le démoulage relativement aisé permet d'extraire une gangue composée de trois parties:

- une zone inférieure polycristalline et biphasée comportant une phase de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ et une phase de formule $\text{Pb}_{1-x}\text{Al}_x\text{F}_{2+x}$ dont la structure, voisine de la fluorine, dérive de PbF_2 ; ce résultat est en accord avec le diagramme thermique antérieur (34),
- un bloc d'environ 1 cm de diamètre et de 2 cm de hauteur, transparent, monocristallin et de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ dans la partie intermédiaire. La figure 48 montre trois parties monocristallines provenant du bloc original; deux d'entre elles ont été orientées et taillées avec des faces parallèles au plan (001) ou

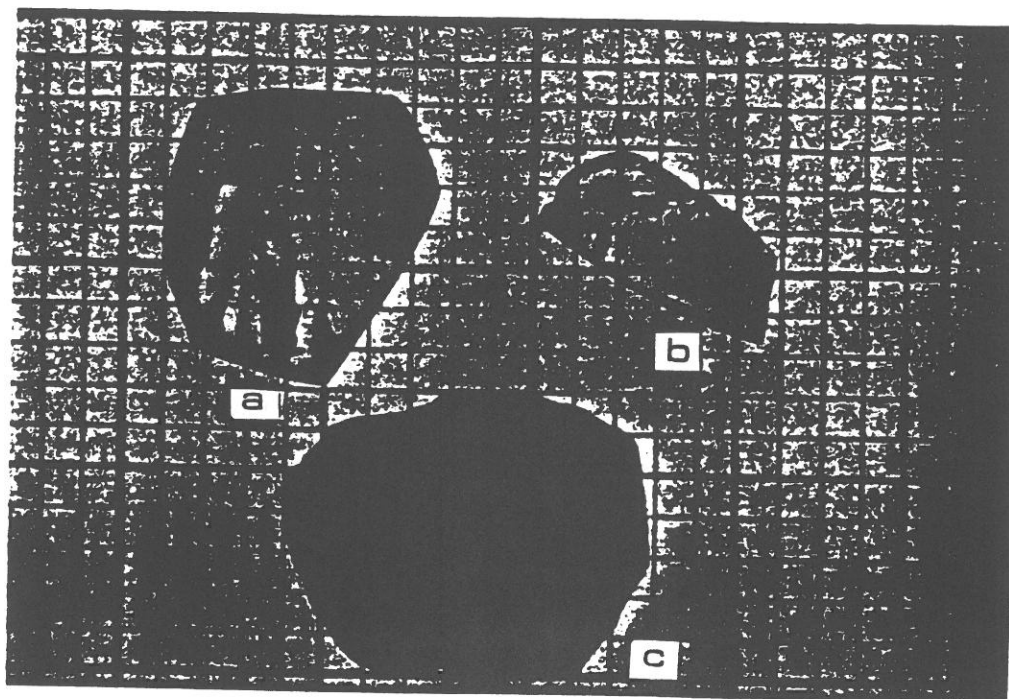


Fig.48 - Photographie de cristaux, taillés et orientés selon $[100]$ (a) et $[001]$ (b), ainsi que du bloc monocristallin (c).

(100) de la maille prototype quadratique,

- une zone supérieure polycristalline et biphasée comportant $\text{Pb}_9\text{Al}_2\text{F}_{24}$ et une phase de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

Le bloc monocristallin ne s'est pas formé dans la partie basse du creuset en raison d'un effet de gravité lié à la forte densité du liquide eutectique, plus riche en PbF_2 que $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ (35).

IX-B-3- Analyse par microsonde électronique

Les analyses sont effectuées sur quatre cristaux et parallèlement sur une céramique de composition $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ frittée en tube scellé d'or, c'est-à-dire pour laquelle le rapport $\text{Pb} / \text{Pb}+\text{Al}$ est bien égal à 0,625. Les cristaux à analyser ainsi que la céramique sont noyés dans la résine, puis polis. Les témoins utilisés sont constitués de plomb, d'aluminium et de fluorure de baryum. Des séries de six mesures sont réalisées sur chaque échantillon. Le rapport $\text{Pb} / \text{Pb}+\text{Al}$ obtenu est égal dans tous les cas à $0,63 \pm 0,02$. Ce résultat inclut la valeur de 0,625 qui correspond à $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$; la précision de la mesure n'écarte cependant pas à priori la possibilité d'une solution solide de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ à haute température (35).

IX-B-4- Analyse par diffraction électronique

Les diagrammes de diffraction sont obtenus par sélection d'aires, le faisceau électronique ayant été élargi au maximum afin de pallier à toute dégradation du matériau. Les distances relevées sur les diagrammes obtenus sembleraient à première vue compatibles avec la maille quadratique prototype Q_2 . Néanmoins l'examen approfondi de la figure 49 montre que les vecteurs du réseau réciproque \bar{g}_{110} et $\bar{g}_{\bar{1}10}$ possèdent des modules différents. De plus, l'angle entre $[110]^*$ et $[\bar{1}10]^*$ diffère de 90° . Ces deux observations indiquent

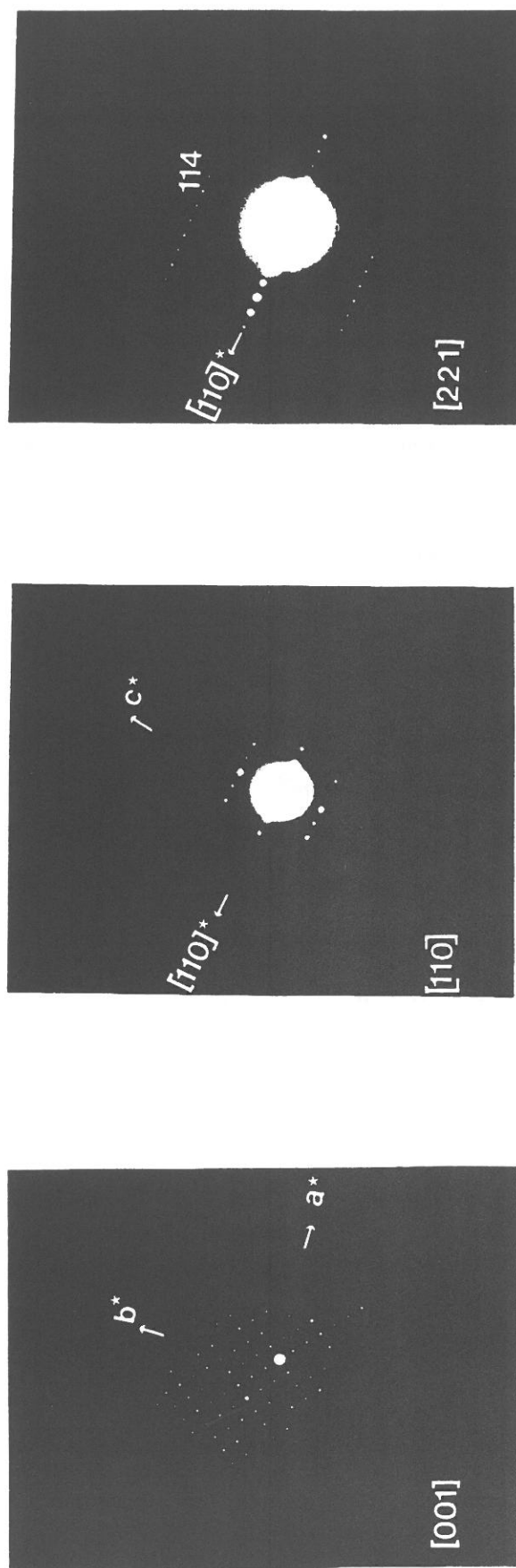


Fig.49 - Diagrammes de diffraction électronique.

que la symétrie serait au plus orthorhombique. La figure 49 montre le diagramme correspondant à l'axe de zone $[\bar{1}10]$. L'angle entre $[001]^*$ et $[110]^*$ est de $88,5^\circ$, ce qui suggère fortement que la vraie symétrie est monoclinique.

L'analyse des divers diagrammes de diffraction obtenus a permis d'une part la détermination approximative des paramètres: ($a = 14,23 \text{ \AA}$; $b = 14,51 \text{ \AA}$; $c = 7,22 \text{ \AA}$; $\beta = 92^\circ$), d'autre part la mise en évidence des extinctions systématiques (Fig.49c) correspondant à un mode de réseau I. La maille conforme aux conventions internationales posséderait en revanche les paramètres : $a = 15,71 \text{ \AA}$; $b = 14,51 \text{ \AA}$; $c = 14,23 \text{ \AA}$; $\beta = 153^\circ$ mais avec une mode de réseau C.

La masse volumique mesurée ($\rho_{\text{mes.}} = 6,62 \pm 0,06 \text{ g.cm}^{-3}$) est en assez bon accord avec 4 motifs de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ par maille en mode de réseau I ($\rho_{\text{calc.}} = 6,720$) ; la légère divergence entre $\rho_{\text{mes.}}$ et $\rho_{\text{calc.}}$ est déjà le signe d'une composition correspondant à un rapport $\text{PbF}_2/\text{PbF}_2+\text{AlF}_3$ probablement légèrement différent de 0,625. De plus, le fort écart entre les valeurs de a et de b ainsi que la forte valeur de l'angle β comparés aux résultats obtenus pour la variété monoclinique M de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ (Chap.VIII) semblent en faveur d'une composition différente de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$. Les caractérisations physiques de ces cristaux ne feront qu'étayer ces hypothèses comme nous le verrons plus loin (35).

IX-B-5- Etude optique en lumière polarisée

IX-B-5-a- Signe optique

Un cristal préalablement orienté, taillé parallèlement à l'axe 4 de la maille prototype quadratique est aminci puis poli jusqu'à une épaisseur de

80 μm environ. Une observation du cristal perpendiculairement à la face (110) montre que le cristal est biréfringent.

L'introduction de lames compensatrices permet de déterminer le signe optique du cristal: à température ambiante, le cristal est uniaxe positif, c'est-à-dire que son axe lent est parallèle à l'axe optique. La figure 50 montre, en effet, une photographie d'interférences observées en lumière convergente sur une face (001).

IX-B-5-b- Visualisation de la structure en domaines

A température ambiante, il apparaît deux types de domaines ferroélastiques à 90° les uns des autres. Les parois de domaines sont distantes d'environ 2 μm . La figure 51 donne une photographie d'une partie du cristal de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

L'évolution thermique de la structure en domaines a été suivie dans une gamme de température de 77 à 400 K et en utilisant plusieurs cristaux issus de diverses parties du cristal. La première étude réalisée au refroidissement de 300 à 77 K n'a pas permis de faire disparaître les parois de domaines. En revanche, en chauffe de 300 à 400 K, les domaines disparaissent à des températures comprises entre 330 et 360 K selon le cristal utilisé impliquant un gradient de composition d'un cristal à l'autre; un refroidissement de 400 à 300 K provoque la réapparition des domaines à des températures très voisines. La structure en domaines n'est pas modifiée après transition vers la phase prototype puis retour à la phase ferroélastique; ce résultat implique que les cristaux sont soumis à de fortes contraintes mécaniques internes qui imposent une configuration identique de la structure en domaines. La figure 52 montre des domaines au voisinage de la température de Curie ferroélastique (36).

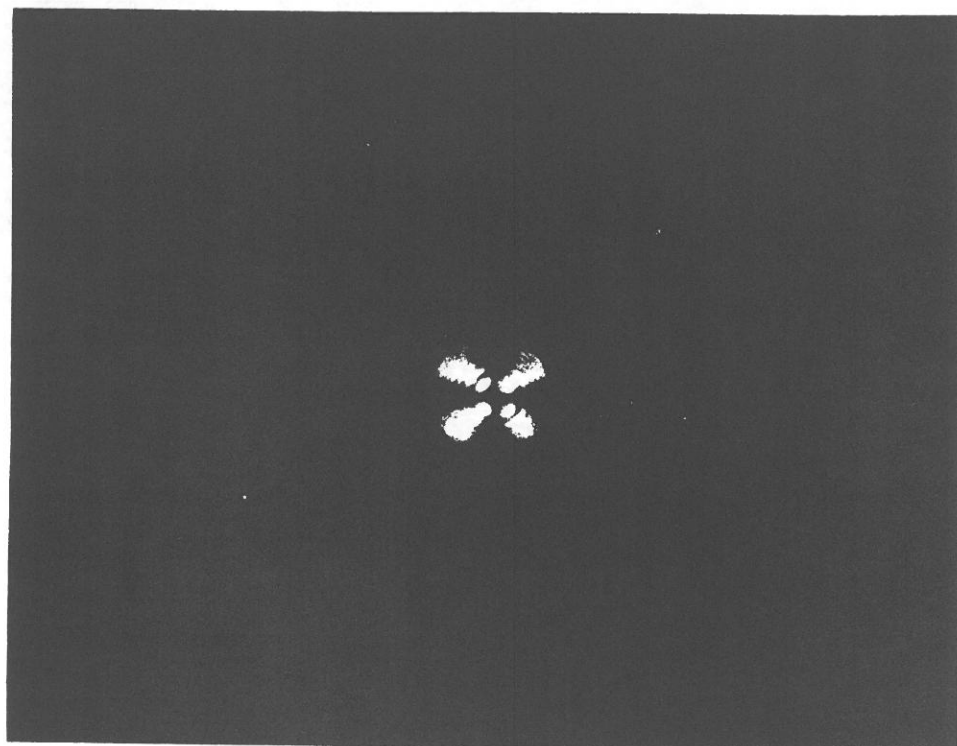


Fig.50 - Photographie d'interférences observées en lumière convergente sur le plan (001) d'un cristal de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.



Fig.51 - Structure en domaines d'un cristal de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

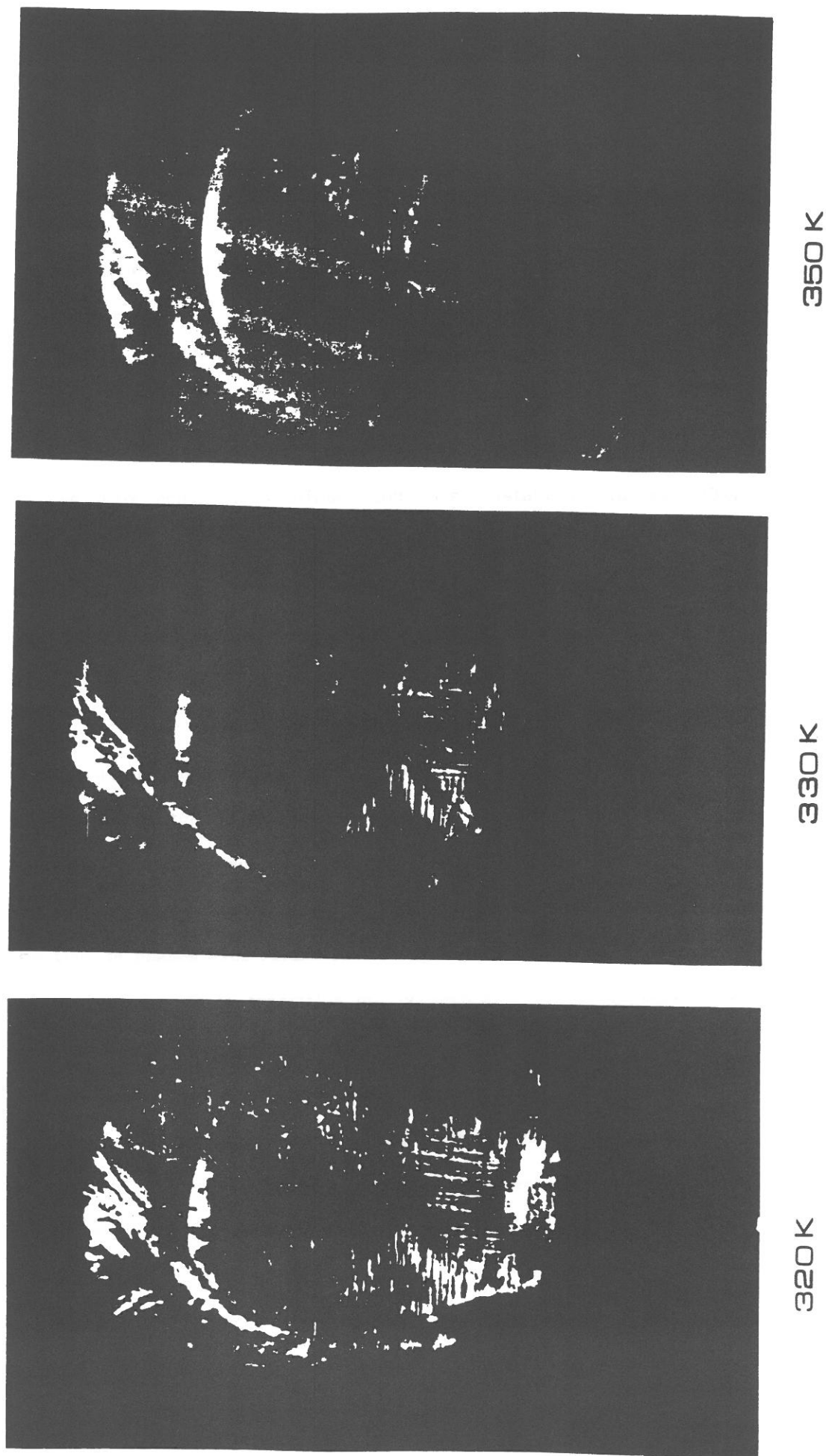


Fig.52 - Evolution thermique de la structure en domaines d'un cristal de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ au voisinage de la température de Curie.

IX-B-5-c- Mesure de la biréfringence

L'évolution thermique de la biréfringence $\Delta n(100) = n_a - n_c$ a été suivie sous courant d'azote sec de 300 à 600 K. Une discontinuité de Δn apparaît à 360 K environ pour le cristal utilisé, confirmant bien l'existence de la transition ferroélastique-prototype (Fig.53) (36).

IX-B-6- Mesures diélectriques

Les deux échantillons utilisés sont des cristaux de tailles $6 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ et $6 \times 6 \times 3 \text{ mm}^3$ orientés parallèlement au plan soit (001), soit (100) de la maille quadratique prototype, respectivement (Fig.48). Les évolutions thermiques de ϵ'_r et de $\text{tg}\delta$ sont déterminées dans des gammes de température et de fréquence de 80 à 600 K et de 10^2 à 10^4 Hz respectivement.

Dans tout le domaine de température étudié, ϵ'_r croît selon [001] lorsque la température augmente ou lorsque quand la fréquence diminue (Fig.54).

Un minimum de $\text{tg}\delta$ se produit au voisinage de 500 K (Fig. 55). La figure 56 montre un agrandissement de la courbe $\epsilon'_r = f(T)$ de 250 à 450 K. Les anomalies de ϵ'_r et de $\text{tg}\delta$ observées entre 300 et 450 K sont caractéristiques d'une transition de phases avec relaxation (5); quand la fréquence augmente:

- la température de la transition qui correspond ici au changement de pente se décale vers les hautes températures,
- l'anomalie observée s'atténue notablement,
- l'intensité du maximum relevée pour $\text{tg}\delta$ augmente au contraire.

Une extrapolation de la température des anomalies vers des fréquences basses, de l'ordre de 10 Hz, permet d'obtenir une température de transition voisine de 340 ± 20 K.

Selon [100], la courbe d'évolution thermique de ϵ'_r laisse apparaître un maximum à température voisine de 530 K (Fig.57). Ici encore $\epsilon'_{r\text{max}}$ diminue

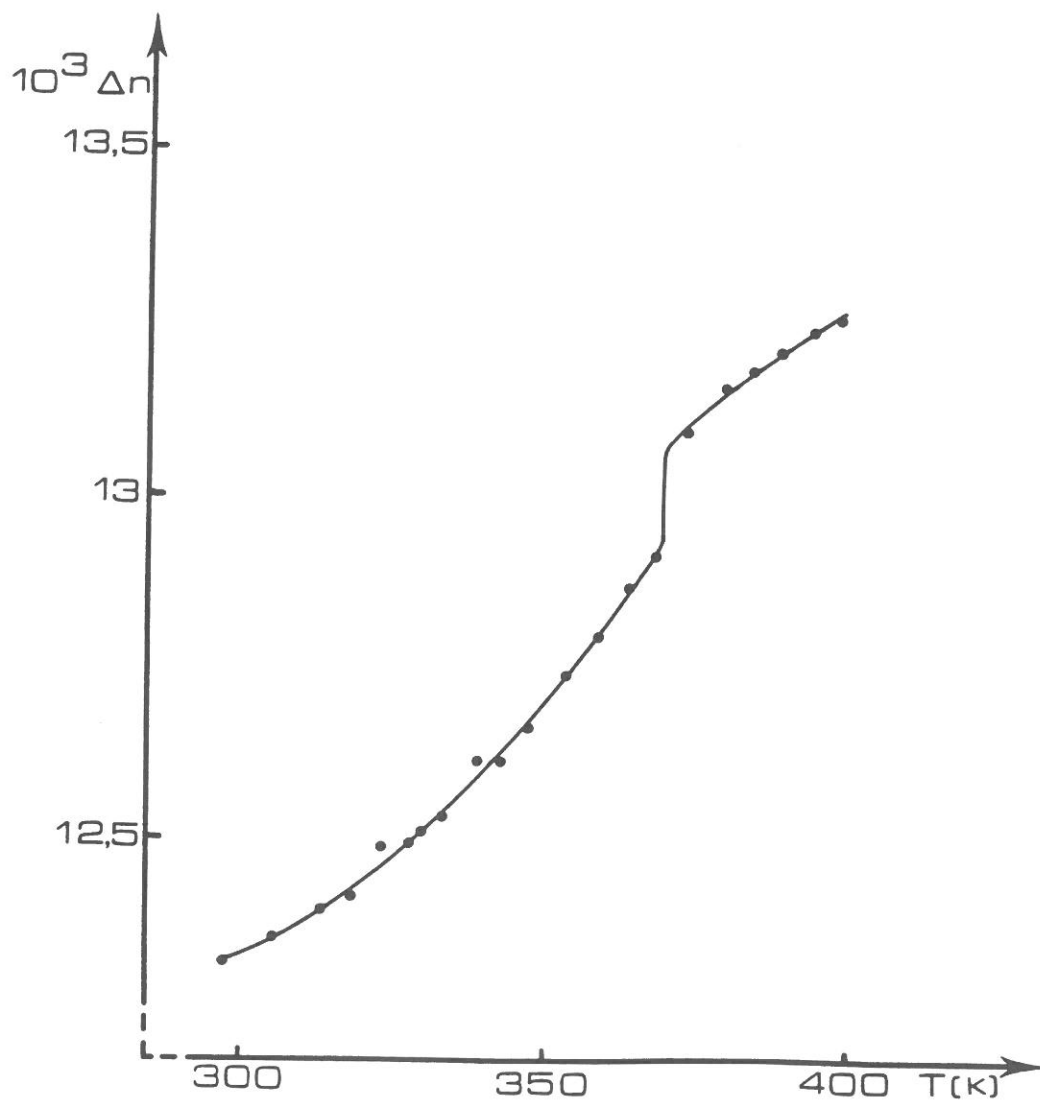


Fig.53 - Evolution thermique de la biréfringence d'un cristal de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

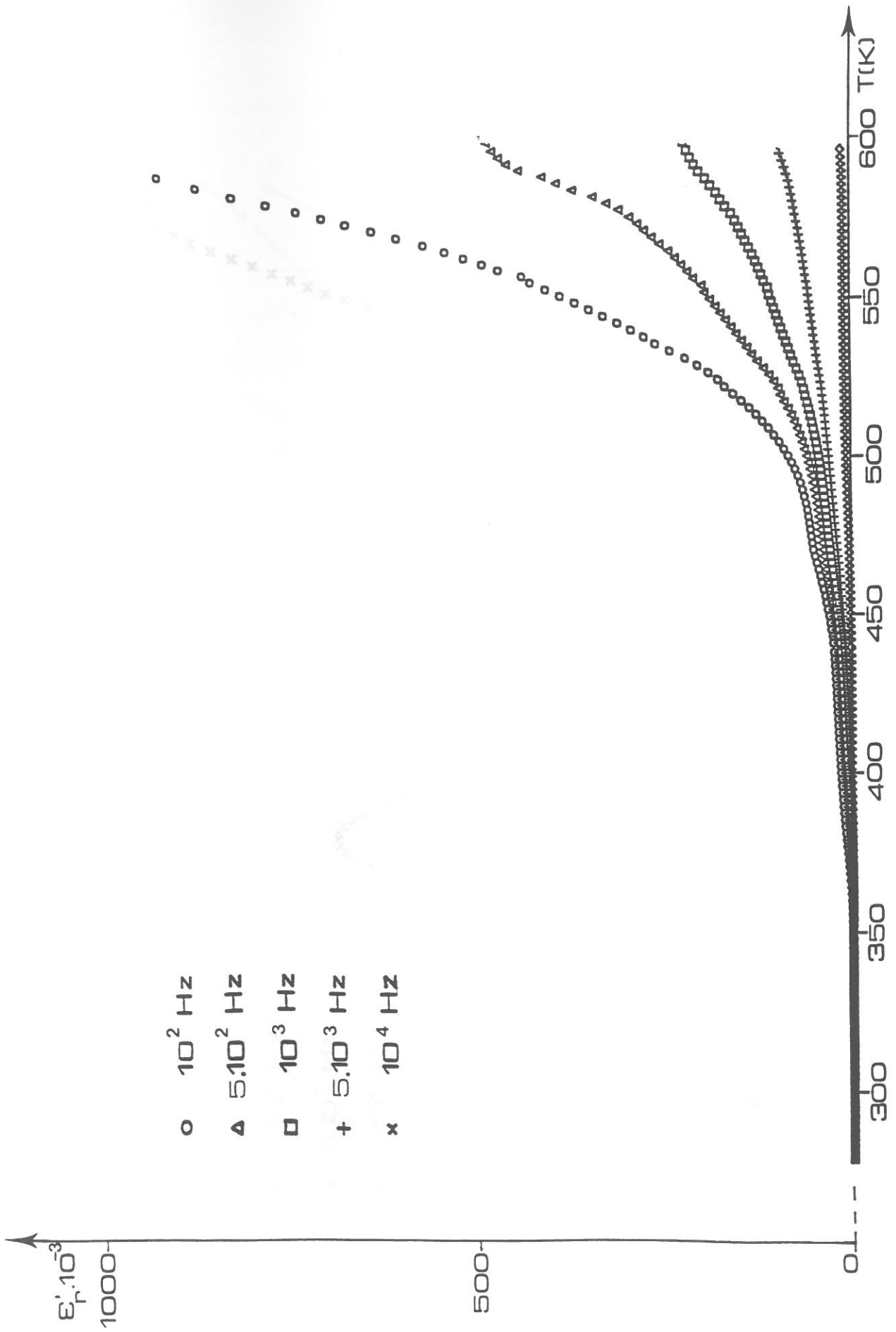


Fig.54 - Variation thermique et à diverses fréquences de ϵ'_r pour un cristal orienté selon [001] et de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

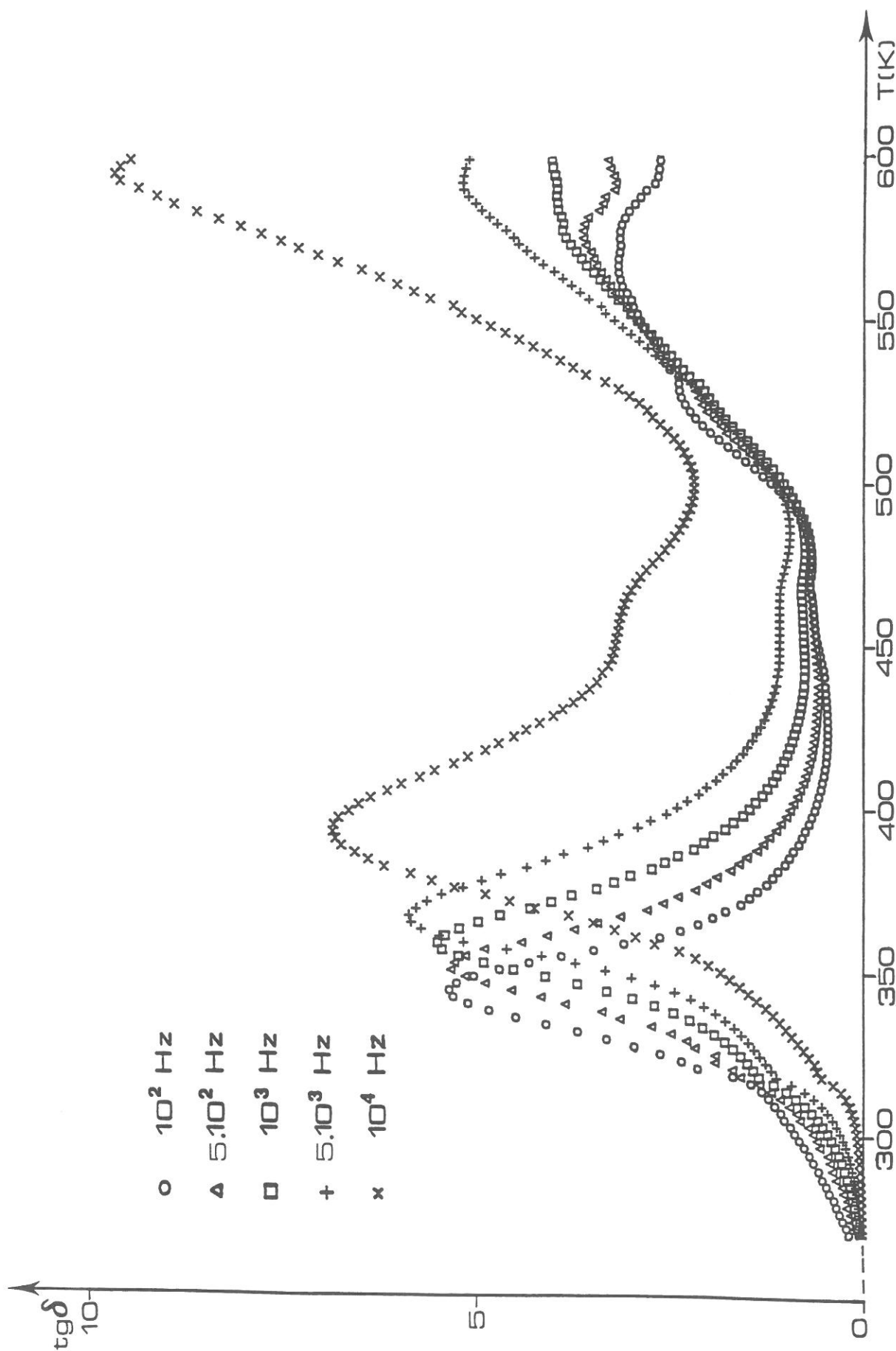


Fig.55 - Variation thermique et à diverses fréquences de $\text{tg}\delta$ pour un cristal orienté selon [001] et de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

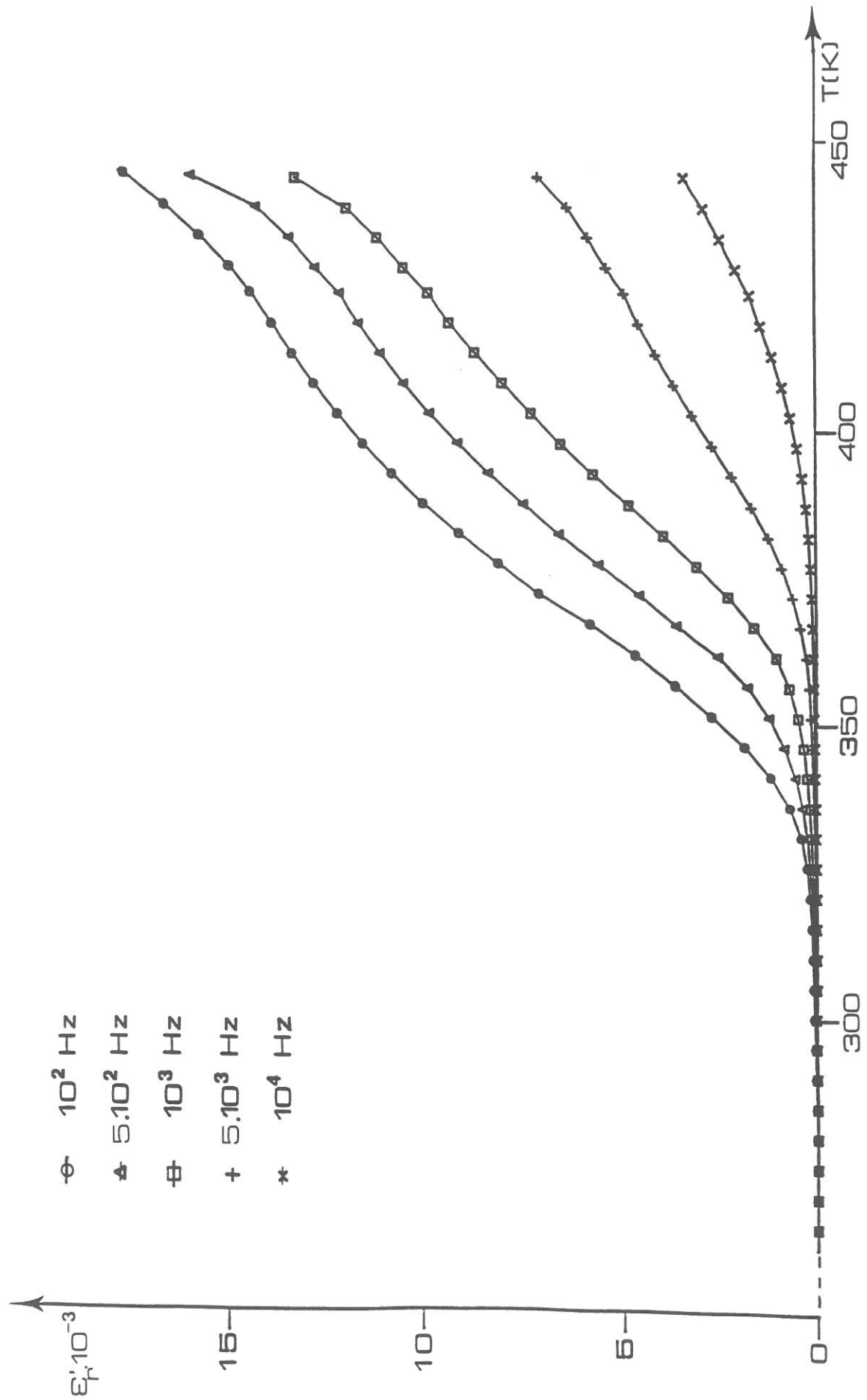


Fig.56 - Variation thermique et à diverses fréquences de ϵ'_r pour un cristal orienté selon [001] et de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ dans une gamme de température $250 \leq T \leq 450$ K.

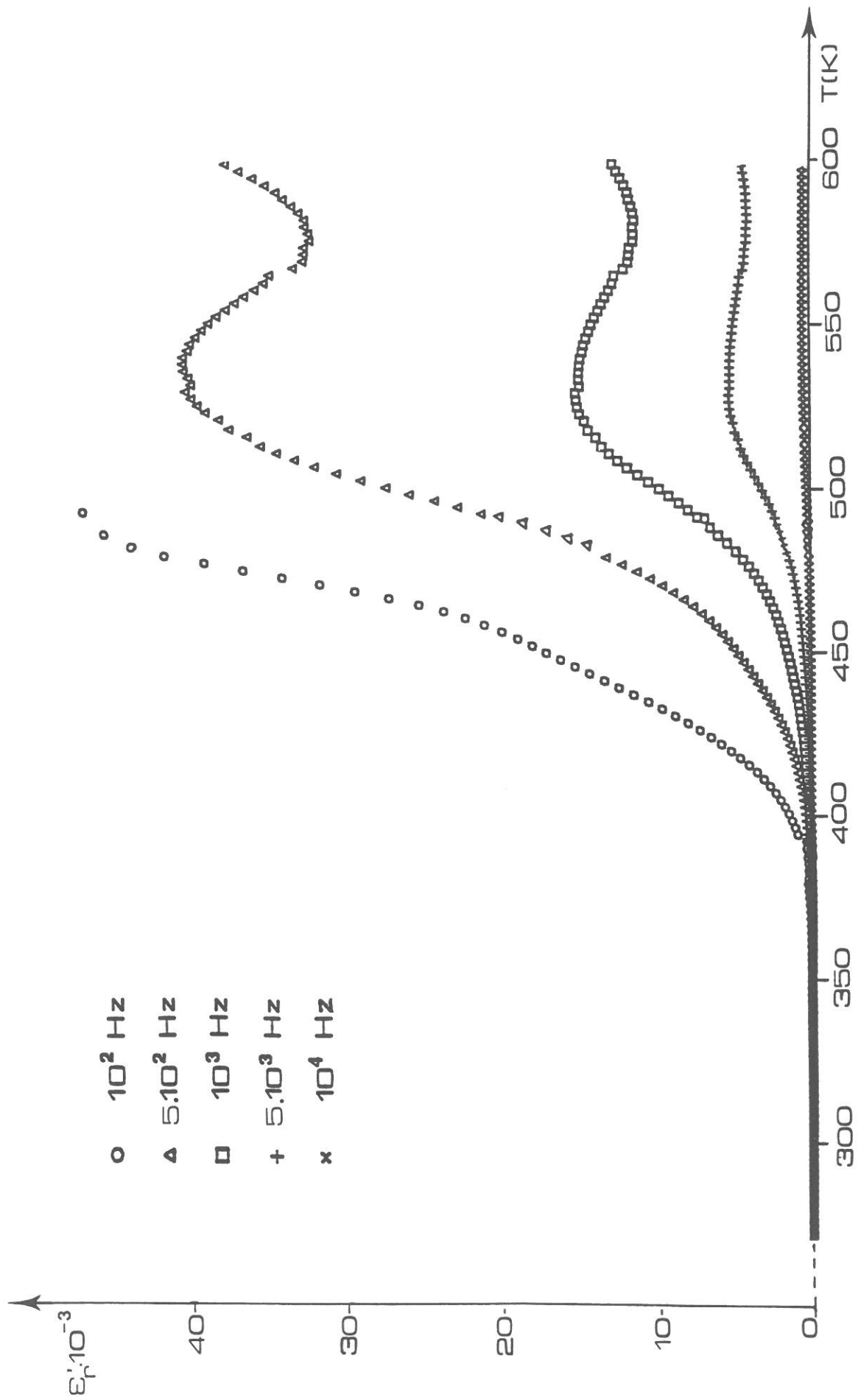


Fig.57 - Variation thermique et à diverses fréquences de ϵ'' pour un cristal orienté selon [100] et de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

fortement quand la fréquence augmente mais sans que T_{ϵ_r}' , max. ne se déplace, excluant la présence d'une relaxation. La courbe de variation thermique de $\text{tg}\delta$ représentée à la figure 58, montre en outre, l'existence d'un minimum vers 520 K. Ici la bonne correspondance entre la température du minimum de $\text{tg}\delta$ qui précède de quelques degrés la température de ϵ_r' max, semblerait impliquer la présence d'une transition de phases (37).

IX-B-7- Discussion

Un monocristal de grande taille et de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ a été préparé. Il est ferroélastique à température ambiante. Une transition monoclinique, ferroélastique-quadratique, prototype a été mise en évidence par plusieurs méthodes. Un gradient de composition au sein du cristal peut expliquer, d'une part les différences de températures de transition déterminées par mesures optiques sur de très petits cristaux, d'autre part l'aspect très diffus de la transition mis en évidence sur un cristal de plus grande taille. La séquence de transition relative aux gros cristaux est différente de celle des poudre, céramique et cristaux de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$. Ce résultat, en accord avec les études par diffractions X et électronique, implique que ce cristal bien qu'appartenant à la même famille, possède une composition différente de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ (62,5 % en moles de PbF_2). L'origine de cette différence provient vraisemblablement de l'existence d'un domaine de solution solide à haute température et de la méthode de cristallogenèse utilisée, c'est-à-dire une méthode en flux utilisant la composition 72 % en moles de PbF_2 relativement voisine de celle de l'eutectique (78 % en moles de PbF_2).

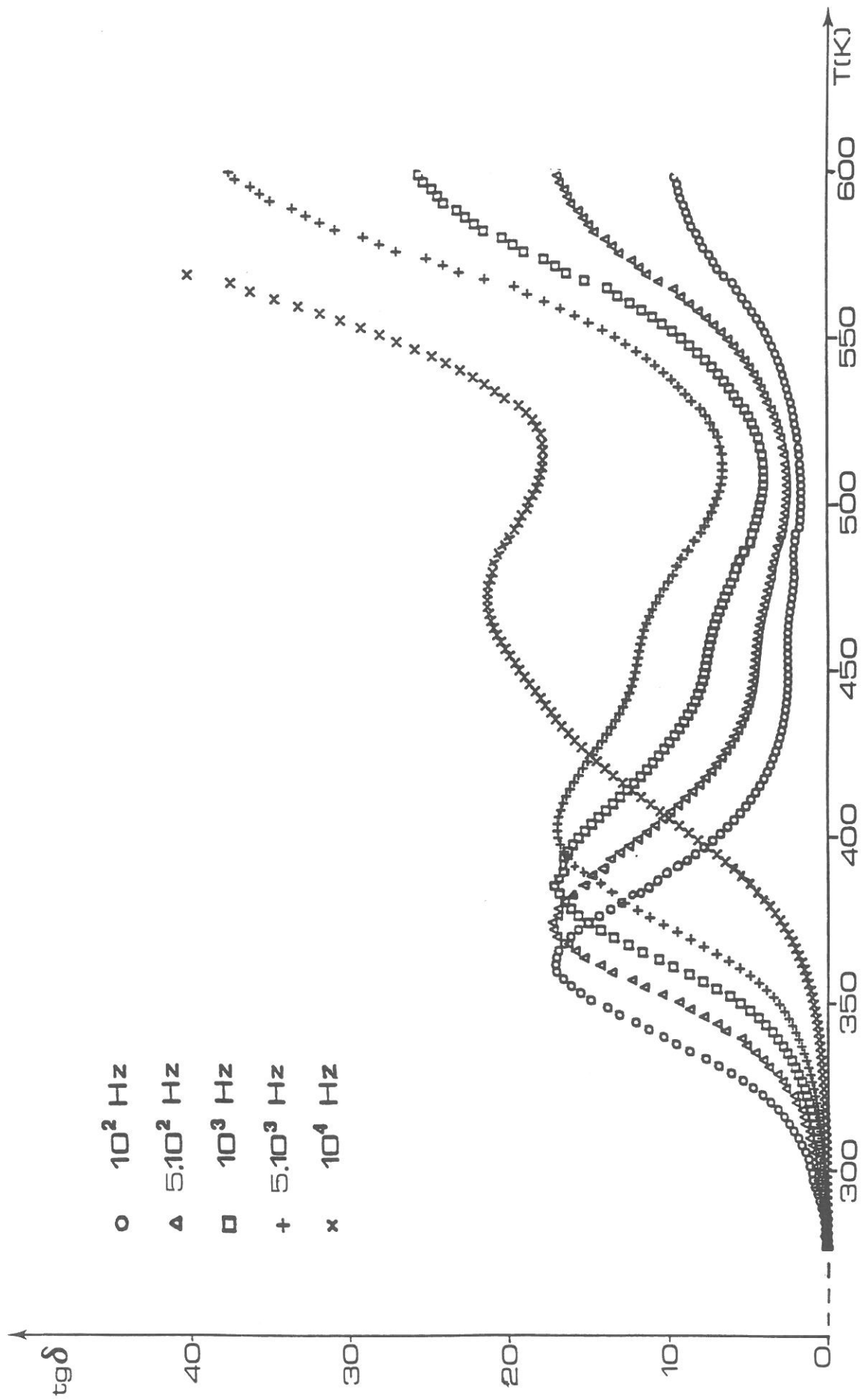


Fig.58 - Variation thermique et à diverses fréquences de $\text{tg}\delta$ pour un cristal orienté selon [100] et de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la préparation et de la caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques et ferroélastiques fluorés. Il s'agit de composés de type SrAlF_5 ou $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$ dont les réseaux cristallins comportent des octaèdres, soit isolés, soit formant des chaînes simples ou ramifiées. De nombreuses phases nouvelles ont été mises en évidence.

Les composés contenant les éléments alcalino - terreux Sr et Ba appartiennent à la famille des ferroélectriques de type displacif. La polarisation spontanée est due principalement au déplacement du cation M^{3+} en coordinence 6 hors du centre de gravité de l'octaèdre. La température de Curie ferroélectrique T_c croît quand la taille de l'ion A^{2+} ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) augmente ou quand celle de l'ion M^{3+} diminue. Ce comportement est comparable à celui des ferroélectriques oxygénés displacifs de type perovskite ou " bronzes quadratiques de tungstène " par exemple.

Les composés $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ présentent en revanche un comportement singulier. En particulier la valeur de T_c croît quand la taille de l'ion M^{3+} augmente. L'étude d'une solution solide contenant simultanément Sr^{2+} et Pb^{2+} a montré que la différence de comportement entre composés alcalino - terreux et du plomb est comparable à celle observée antérieurement pour les phases de type " bronzes quadratiques de tungstène ".

Pour tous les composés $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ contenant des cations M^{3+} ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$) la transition est purement ferroélectrique entre deux phases quadratiques Q_1 (polaire) et Q_2 (centrosymétrique). Pour la composition $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ ou pour des compositions voisines il apparaît deux phases nouvelles: l'une quadratique Q_2^* provenant d'une surstructure de la phase Q_2 et l'autre monoclinique M , donc potentiellement ferroélastique, dérivant également de

Q_2 . Une étude basée sur la théorie des groupes a montré que la séquence de transition la plus probable pour le fluoaluminate de plomb est la suivante:



La richesse en phases distordues pour le fluoaluminate de plomb est due d'une part à la faible taille de l'ion Al^{3+} , d'autre part au doublet $6(sp)^2$ de l'ion Pb^{2+} qui peut se localiser dans les espaces les plus larges existant entre les octaèdres distordus.

Des cristaux de $Pb_5Al_3F_{19}$ ou de composition proche ont été préparés et caractérisés par diverses méthodes. Des domaines ferroélastiques ont été visualisés pour la phase monoclinique M. Des transitions de phases avec relaxation diélectrique ont été mises en évidence. Les températures de transition précisées par diffraction X en température et par mesures thermiques, optique et diélectrique, tant sur poudre que sur céramique ou monocristal, sont en bon accord. La structure de la phase Q_2^* , stable à 300 K, du composé $Pb_5Al_3F_{19}$ a été déterminée ; l'absence de ferroélectricité, en accord avec le groupe ponctuel centrosymétrique 4/m, s'explique par le fait que les cations Al^{3+} sont soit au centre de gravité des octaèdres, soit déplacés dans des sens opposés d'un octaèdre à l'autre conduisant ainsi à une polarisation rémanente nulle.

L'ensemble de ces résultats constitue une contribution à l'étude des propriétés physiques des phases de type $SrAlF_5$ ou $Pb_5Cr_3F_{19}$. Les compositions proches de $Pb_5Al_3F_{19}$ présentent un intérêt indéniable tant d'un point de vue fondamental (étude des transitions de phases, origine des polarisation et déformation spontanées) qu'appliqué (transitions de phases voisines de la température ambiante donnant à ces matériaux un intérêt potentiel pour des applications éventuelles en pyroélectricité ou électrooptique). La suite de ce travail devrait être orientée vers la croissance de cristaux de grande

taille et de très bonne qualité dans le but d'effectuer d'autres études physiques (mesures de thermocourants et de coefficients piézoélectriques ou électrooptiques) et de déterminer les structures cristallines de diverses phases de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ en vue de préciser de manière fine l'origine des distorsions ferroélectriques et ferroélastiques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. AIZU
J. Phys. Soc. Japan, **28**, 706 (1970).
- (2) K. AIZU
Phys. Rev., **B2**, 754 (1970).
- (3) S.C. ABRAHAMS and E.T. KEVE
Ferroelectrics, **2**, 129 (1971).
- (4) G.A. SMOLENSKII
J. Phys. Soc. Japan, **28**, 26 (1970).
- (5) L.E. CROSS
Ferroelectrics, **76**, 241 (1987).
- (6) C. ELISSALDE, J. RAVEZ and P. GAUCHER
Mater. Sci. Eng. (en cours de parution).
- (7) R. VON DER MÜHLL, S. ANDERSSON and J. GALY
Acta Cryst., **B27**, 2345 (1971).
- (8) S.M. EICHER and J.E. GREEDAN
J. Solid State Chem., **52**, 12 (1984).
- (9) R. VON DER MÜHLL
C.R. Acad. Sci., **278**, 713 (1974).
- (10) S.C. ABRAHAMS, J. ALBERTSSON, C. SVENSSON and J. RAVEZ
Acta Cryst., **B46**, 497 (1990).
- (11) A. LE BAIL, Communication privée.
- (12) J. GRAULICH and D. BABEL
Z. anorg. allg. Chem., **597**, 51 (1991).
- (13) S.C. ABRAHAMS, S.K. KURTZ and P.B. JAMIESON
Phys. Rev., **172**, 551 (1968).
- (14) P.W. BRIDGMAN
Proc. Amer. Acad. Arts Sci., **60**, 305 (1925).
- (15) J. IHRINGER
J. Appl. Cryst., **15**, 1 (1982).
- (16) J. IHRINGER and W. APPEL
Rev. Sci. Instrum., **12**, 55 (1984).

- (17) L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
Brevet d'invention C.N.R.S. n°72188 (1966).
- (18) S.K. KURTZ and T.T. PERRY
I.E.E.E., J. Quantum Electron., QE4, 10, 578 (1968).
- (19) S.C. ABRAHAMS, J. RAVEZ, A. SIMON and J.P. CHAMINADE
J. Appl. Phys., 52, 4740 (1981).
- (20) R.D. SHANNON
Acta. Cryst., A32, 751 (1976).
- (21) J. RAVEZ, V. ANDRIAMAMPIANINA, A. SIMON, J. GRANNEC and S.C. ABRAHAMS
Ferroelectrics, 109, 33 (1990).
- (22) J. RAVEZ, S. ARQUIS, J. GRANNEC, A. SIMON and S.C. ABRAHAMS
J. Appl. Phys., 62, 4299 (1987).
- (23) S. ARQUIS-CANOUE, J. RAVEZ and S.C. ABRAHAMS
J. Appl. Cryst., 19, 374 (1986).
- (24) J. RAVEZ, V. ANDRIAMAMPIANINA, A. SIMON, J. GRANNEC and S.C. ABRAHAMS
J. Appl. Phys., 70, 1331 (1990).
- (25) T. MITSUI and E. NAKAMURA
Ferroelectrics and Related Substances: Oxides Landolt-Bornstein
Numerical Data and Functional Relationship, New Series, Group
III, Vol. 28a (Springer, Berlin, 1990).
- (26) J. RAVEZ, A. SIMON, V. ANDRIAMAMPIANINA, J. GRANNEC, P. HAGENMULLER,
and S.C. ABRAHAMS
J. Appl. Phys., 68, 7 (1990).
- (27) J. RAVEZ, A. PERRON-SIMON et P. HAGENMULLER
Ann. Chim., 1, 251 (1976).
- (28) J.C. NIEPCE et M. ONILLON
Communication privée.
- (29) M. COUZI
J. Phys., 1, 743 (1991).
- (30) G.M. SHELDRICK, SHELX
Programm for crystal structure determination, Cambridge (1976).

- (31) C.H. DAUBEN and D.H. TEMPLETON
Internationnal Tables for X-ray Crystallography, Vol III,
214 Kynoch Press, Birmingham (1962).
- (32) V. ANDRIAMAMPIANINA, J. RAVEZ, A. SIMON and S.C. ABRAHAMS
Phase Transitions, **33**, 77 (1991).
- (33) R.G. SHORE and B.M. WANKLYN
J. Am. Ceram. Soc., **52**, 79 (1969).
- (34) L.V. MOULTON and R. FEIGELSON
J. Mater. Res., **6**, 2188 (1991).
- (35) V. ANDRIAMAMPIANINA, J. RAVEZ, J.P. CHAMINADE, F. WEILL,
P. HAGENMULLER and S.C. ABRAHAMS.
C. R. Acad. Sci. Paris, t. 314, Série II, p.1319-1323 (1992).
- (36) J. RAVEZ, R. VON DER MÜHLL, V. ANDRIAMAMPIANINA,
J.P. CHAMINADE, A. SIMON and S.C. ABRAHAMS
Ferroelectrics (en cours de parution).
- (37) V. ANDRIAMAMPIANINA, J. RAVEZ, J.P. CHAMINADE and S.C. ABRAHAMS
Phys. Stat.Sol. (en cours de parution).

LEGENDES DES FIGURES ET LISTES DES TABLEAUX

LEGENDES DES FIGURES

Fig.1 - Cycle d'hystérésis polarisation - champ électrique (P-E).

Fig.2 - Variations thermiques de P_s et de $1/\epsilon'_r$, hystérèse des courbes d'A.T.D. dans le cas d'une transition du premier ou du second ordre.

Fig.3 - Variation thermique de ϵ'_r à diverses fréquences pour une céramique de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$.

Fig.4 - Projection du réseau cristallin selon xOy ; évolution de $SrAlF_5$ à $Sr_3Fe_2F_{12}$ puis à $Pb_5Cr_3F_{19}$.

Fig.5 - Réseau cristallin de la perovskite ABO_3 .

Fig.6 - Déformation de l'octaèdre et projection de la maille élémentaire quadratique de $BaTiO_3$ sur le plan xOz.

Fig.7 - Chambre de Guinier automatisée pour des températures allant de 4 à 650 K et pour des vitesses variant de 0,5 à 160 deg.h⁻¹.

Fig.8 - Chambre de Weissenberg pour des températures allant de 77 à 300 K.

Fig.9 - Microscope polarisant et ses accessoires.

Fig.10 - Cellule et ponts de mesures diélectriques.

Fig.11 - Projection selon xOz du réseau cristallin de $SrAlF_5$.

Fig.12 - Projection selon xOz du réseau cristallin de $Pb_5Cr_3F_{19}$.

Fig.13 - Variation de la température de Curie en fonction du taux en strontium et en indium.

Fig.14 - Variations thermiques de ϵ'_r et de $tg\delta$ à 1 kHz pour une céramique de composition $BaFe_{0,8}In_{0,2}F_5$.

Fig.15 - Variations thermiques de ϵ'_r et de $tg\delta$ à 1 kHz pour une céramique de $Sr_5Ti_3F_{19}$.

Fig.16 - Evolution thermique de la biréfringence d'un cristal de $Sr_5Fe_3F_{19}$.

Fig.17 - Diagrammes de μ -calorimétrie du composé $Pb_5Cr_3F_{19}$.

Fig.18 - Evolutions thermiques des paramètres a et c ainsi que du volume, en chauffe, de la maille élémentaire du composé $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$.

Fig.19 - Evolution thermique de la biréfringence d'un cristal de $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$.

Fig.20 - Variation, avec la taille du cation M^{3+} , de la température de Curie des composés $\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ et $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$; c'est la taille moyenne du cation M^{3+} qui est reportée en abscisse dans le cas des deux solutions solides.

Fig.21 - Variation des paramètres cristallins avec la composition pour la solution solide $\text{Sr}_5(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{F}_{19}$.

Fig.22 - Variation des paramètres cristallins avec la composition pour les solutions solides $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{F}_{19}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$).

Fig.23 - Variation des paramètres cristallins avec la composition pour la solution solide $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)_5(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{F}_{19}$.

Fig.24 - Variation de la température de Curie avec la composition pour les solutions solides $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{F}_{19}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$); les résultats relatifs aux compositions proches du fluoaluminate sont donnés au chapitre VIII.

Fig.25 - Variations en composition des paramètres cristallins, du rapport c/a et de la température de transition pour la solution solide $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_5(\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_3\text{F}_{19}$.

Fig.26 - Spectres de poudre des quatre phases pour la composition $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{0,1}\text{Al}_{0,9})_3\text{F}_{19}$.

Fig.27 - Films de Guinier obtenus, de 50 à 400 K, en chauffe et au refroidissement pour la composition $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{0,1}\text{Al}_{0,9})_3\text{F}_{19}$.

Fig.28 - Evolution thermique du spectre de diffraction X de 400 à 114 K pour la composition $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{0,1}\text{Al}_{0,9})_3\text{F}_{19}$ dans la gamme $24 \leq 2\theta \leq 27^\circ$.

Fig.29 - Evolution thermique du spectre de diffraction X de 400 à 114 K pour la composition $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{0,1}\text{Al}_{0,9})_3\text{F}_{19}$ dans la gamme $29 \leq 2\theta \leq 31^\circ$.

- Fig.30** - Eclatement de la raie 222 lors de la transition $Q_2 \longrightarrow M$, dans la gamme $300 \leq T \leq 400$ K, pour la composition $Pb_5(Cr_{0,1}Al_{0,9})_3F_{19}$.
- Fig.31** - Evolution thermique du spectre de diffraction X, au refroidissement, dans la gamme $24 \leq 2\theta \leq 27^\circ$ pour la transition $M \longrightarrow Q_2^*$ de la composition $Pb_5(Cr_{0,1}Al_{0,9})_3F_{19}$.
- Fig.32** - Evolution thermique du spectre de diffraction X, au refroidissement, montrant les coexistences des phases M et Q_2^* , et Q_2^* et Q_1 lors des transitions $M \longrightarrow Q_2^*$ et $Q_2^* \longrightarrow Q_1$.
- Fig.33** - Diagramme température - composition, en chauffe, pour la solution solide $Pb_5(Cr_{1-x}Al_x)_3F_{19}$.
- Fig.34** - Diagramme température - composition, au refroidissement, pour la solution solide $Pb_5(Cr_{1-x}Al_x)_3F_{19}$.
- Fig.35** - Variation thermique de la déformation spontanée de la phase ferroélastique de composition $Pb_5(Cr_{0,1}Al_{0,9})_3F_{19}$.
- Fig.36** - Spectres de μ -ATD en chauffe et au refroidissement pour la composition $Pb_5(Cr_{0,5}Al_{0,5})_3F_{19}$.
- Fig.37** - Variations avec la composition de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS pour la solution solide $Pb_5(Cr_{1-x}Al_x)_3F_{19}$.
- Fig.38** - Variations thermiques de la permittivité, à 1 kHz, pour la solution solide $Pb_5(Cr_{1-x}Al_x)_3F_{19}$ pour $x = 0$, $x = 0,5$ et $x = 0,8$.
- Fig.39** - Variation thermique de ϵ'_r à diverses fréquences pour une céramique de composition $Pb_5(Cr_{0,2}Al_{0,8})_3F_{19}$.
- Fig.40** - Variation thermique de ϵ'_r à diverses fréquences pour une céramique de $Pb_5Al_3F_{19}$.
- Fig.41** - Variation en fréquence des températures des deux anomalies de ϵ'_r , pour une céramique de $Pb_5Al_3F_{19}$.

Fig.42 - Micrographie de la poudre du composé $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ après faible (a) ou fort (b) broyage.

Fig.43 - Evolution thermique du spectre de poudre à grains fins ($1 < \Phi_{\text{gr.}} < 5\mu\text{m}$) de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

Fig.44 - Projection selon Oz du réseau cristallin de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

Fig.45 - Diffractogramme théorique calculé avec le modèle proposé (de groupe d'espace $P4/n$).

Fig.46 - Evolution thermique de la biréfringence d'un cristal de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

Fig.47 - Diagramme de phases partiel du système $\text{PbF}_2 - \text{AlF}_3$ (34).

Fig.48 - Photographie de cristaux, taillés et orientés selon [100] (a) et [001] (b), ainsi que du bloc monocristallin (c).

Fig.49 - Diagrammes de diffraction électronique.

Fig.50 - Photographie d'interférences observées en lumière convergente sur le plan (001) d'un cristal de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

Fig.51 - Structure en domaines d'un cristal de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

Fig.52 - Evolution thermique de la structure en domaines d'un cristal de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ au voisinage de la température de Curie.

Fig.53 - Evolution thermique de la biréfringence d'un cristal de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

Fig.54 - Variation thermique et à diverses fréquences de ϵ'_r pour un cristal orienté selon [001] et de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

Fig.55 - Variation thermique et à diverses fréquences de $\text{tg}\delta$ pour un cristal orienté selon [001] et de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

Fig.56 - Variation thermique et à diverses fréquences de ϵ'_r pour un cristal orienté selon [001] et de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ dans une gamme de température $250 \leq T \leq 450$ K.

Fig.57 - Variation thermique et à diverses fréquences de ϵ'_r pour un cristal orienté selon [100] et de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

Fig.58 - Variation thermique et à diverses fréquences de $\text{tg}\delta$ pour un cristal orienté selon [100] et de type $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$.

LISTES DES TABLEAUX

- Tableau I** - Propriétés des diverses classes de symétrie.
- Tableau IV** - Valeurs des paramètres cristallins et du rapport c/a pour diverses compositions des solutions solides $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{FeF}_5$ et $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)\text{FeF}_5$
- Tableau V.1** - Valeurs des températures de Curie et de fusion des composés $\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$.
- Tableau V.2** - Valeurs des températures de Curie et de fusion des composés $\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$.
- Tableau VI.1** - Valeurs des paramètres cristallins des composés $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ à température ambiante.
- Tableau VI.2** - Températures de transition, hystérèse thermique et températures d'anomalies diélectriques des composés $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$.
- Tableau VI.3** - Evolution des fréquences d'élongation M - F déterminées à partir des spectres I.R. et Raman pour quelques composés $\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ (A = Sr, Ba, Pb).
- Tableau VIII** - Valeurs des paramètres et du volume de la maille élémentaire des diverses phases de $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{0,1}\text{Al}_{0,9})_3\text{F}_{19}$, à températures T définies, déterminées lors du refroidissement.
- Tableau IX.1** - Conditions principales d'acquisition des données de diffraction.
- Tableau IX.2** - Résultat d'affinement de la structure.
- Tableau IX.3** - Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope ou équivalents.

Tableau IX.4 - Valeurs des agitations anisotropiques du plomb.

Tableau IX.5 - Distances interatomiques.

Tableau IX.6 - Quelques données caractéristiques relatives au
diagramme thermique PbF_2 - AlF_3 .

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I - GENERALITES.....	4
I-A- FERROELECTRICITE.....	5
I-A-1- Définition d'un cristal ferroélectrique.....	5
I-A-2- Propriétés cristallographiques des cristaux ferroélectriques.....	5
I-A-3- Caractérisation d'un cristal ferroélectrique.....	5
I-A-4- Applications des matériaux ferroélectriques.....	7
I-B- FERROELASTICITE.....	9
I-B-1- Définition.....	9
I-B-2- Propriétés des cristaux ferroélastiques.....	9
I-B-3- Couplage des propriétés ferroélectriques et ferroélastiques.....	9
I-B-3-a- Couplage total.....	10
I-B-3-b- Couplage partiel.....	10
I-C- TRANSITION DE PHASES.....	10
I-C-1- Transition de phases ferroélectrique ou ferroélastique.....	10
I-C-2- Transition de phases diffuse.....	11
I-D- RELAXATION DIELECTRIQUE.....	11
I-E- LES SYSTEMES $AF_2 - MF_3$ (A = Sr, Ba, Pb; M = Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga).....	13
I-F- BASES RELATIVES A LA PREVISION DE LA FERROELECTRICITE.....	15
CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	19
II-A- SYNTHÈSE DES MATERIAUX.....	20

II-A-1- Produits de départ.....	20
II-A-2- Méthodes de préparation.....	20
II-A-2-a- Préparation des poudres.....	20
II-A-2-b- Préparation des céramiques.....	21
II-A-2-c- Préparation des monocristaux.....	21
II-B- METHODES D'ANALYSE.....	22
II-B-1- Analyse radiocristallographique.....	22
II-B-1-a- Analyse sur poudre à température ambiante.....	22
II-B-1-b- Analyses préliminaires sur poudre à différentes températures.....	22
II-B-1-c- Analyses fines sur poudre avec cycles thermiques	23
II-B-1-d- Analyses sur monocristal à température ambiante et à basse température	23
II-B-2- Analyses thermiques.....	25
II-B-3- Analyse par diffraction électronique.....	25
II-B-4- Analyse par microscopie électronique à balayage.....	25
II-B-5- Analyse par microsonde Auger.....	27
II-C- DETERMINATION DES MASSES VOLUMIQUES.....	27
II-D- TEST D'OPTIQUE NON LINEAIRE SUR POUDRE.....	27
II-E- ETUDE OPTIQUE EN LUMIERE POLARISEE.....	27
II-E-1- Utilisation du microscope polarisant.....	27
II-E-2- Visualisation des parois de domaines en lumière polarisée.....	28
II-E-3- Mesure de la biréfringence.....	28
II-E-4- Etudes en fonction de la température.....	30

II-F- MESURES DIELECTRIQUES.....	30
II-F-1- Echantillon.....	30
II-F-2- Appareil de mesure.....	31
II-F-3- Cellule de mesure.....	31
CHAPITRE III - PREVISION DE LA FERROELECTRICITE DANS LES PHASES	
FLUOREES DE TYPE SrAlF_5 OU $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$	33
III-A- COMPOSE SrAlF_5	34
III-B- COMPOSE $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$	34
CHAPITRE IV - TRANSITION DE PHASES ET FERROELECTRICITE	
DANS QUELQUES PHASES DE TYPE AMF_5	
(A = Sr, Ba; M = Al, Fe, In).....	37
IV-A- CRISTALLOCHIMIE.....	38
IV-B- ETUDE DE LA TRANSITION DE PHASES	
DANS SrAlF_5 ET DANS BaFeF_5	38
IV-C- INFLUENCE DE LA TAILLE DES CATIONS SUR LA TEMPERATURE	
DE CURIE FERROELECTRIQUE.....	39
IV-C-1- Cation hors de l'octaèdre.....	39
IV-C-2- Cation en octaèdre.....	39
IV-C-3- Conclusion.....	42
CHAPITRE V - TRANSITION DE PHASES ET FERROELECTRICITE DANS	
QUELQUES PHASES DE TYPE $\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$	
(A = Sr, Ba; M = Ti, V, Cr, Fe, Ga).....	43
V-A- PREPARATION.....	44
V-B- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE	
ET MESURE DES MASSES VOLUMIQUES.....	44
V-C- ETUDES DES TRANSITIONS DE PHASES DES COMPOSES $\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$	46

V-C-1- Analyse thermique différentielle	
et mesures diélectriques.....	46
V-C-2- Etude optique.....	46
V-D- VARIATION DE T_c AVEC LA TAILLE DES CATIONS A^{2+} ET M^{3+}	46
V-D-1- Cations alcalino-terreux.....	46
V-D-2- Cations M^{3+}	49
V-E- CONCLUSION.....	49
CHAPITRE VI - LES PHASES $Pb_5M_3F_{19}$ ($M = Ti, V, Cr, Fe, Ga$).....	50
VI-A- CRISTALLOCHIMIE ET MESURES DES MASSES VOLUMIQUES.....	51
VI-B- TRANSITION DE PHASES.....	51
VI-B-1- Microanalyse thermique différentielle	
et microcalorimétrie.....	51
VI-B-2- Etude par diffraction X en température sur poudre.....	54
VI-B-3- Etude optique sur cristal de composition $Pb_5Cr_3F_{19}$	54
VI-B-4- Mesures diélectriques.....	54
VI-D- DISCUSSION.....	56
CHAPITRE VII - EXISTENCE DES SOLUTIONS SOLIDES	
DERIVEES DE $A_5M_3F_{19}$	60
VII-A- CRISTALLOCHIMIE.....	61
VII-B- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE..	61
VII-C- INFLUENCE DU TYPE DE SUBSTITUTION	
SUR LA TEMPERATURE DE CURIE.....	63
VII-C-1- Substitution M-M' (solution solide (i)).....	63
VII-C-2- Substitution $A^{2+} - Pb^{2+}$ ($A = Sr, Ba$)	
(solution solide (iii)).	63
VII-D- DISCUSSION.....	67

CHAPITRE VIII - ETUDE DETAILLEE DE LA SOLUTION SOLIDE

$Pb_5(Cr_{1-x}Al_x)_3F_{19}$	68
VIII-A- ETUDES PAR DIFFRACTION X SUR POUDRE.....	69
VIII-B- ETUDES PAR MICROCALORIMETRIE.....	84
VIII-C- ETUDES DIELECTRIQUES SUR CERAMIQUE.....	84
VIII-C-1- Compositions correspondant à $0 \leq x \leq 0,80$	84
VIII-C-2- Compositions correspondant à $0,80 < x \leq 1$	87
VIII-D- DISCUSSION.....	91

CHAPITRE IX - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE CRISTAUX

DE TYPE $Pb_5Al_3F_{19}$	96
IX-A- CRISTAUX DE $Pb_5Al_3F_{19}$	97
IX-A-1- Cristalllogénèse.	97
IX-A-2- Étude structurale de $Pb_5Al_3F_{19}$ à température ambiante.....	98
IX-A-2-a- Détermination de la structure.....	98
IX-A-2-b- Affinement de la structure.....	100
IX-A-2-c- Description de la structure.....	102
IX-A-2-d- Discussion sur le modèle structural.....	108
IX-A-3- Etude optique en lumière polarisée.....	108
IX-A-3-a- Variation thermique de la structure en domaines.....	108
IX-A-3-b- Mesure de la biréfringence.	110
IX-A-4- Discussion.....	110
IX-B- MONOCRISTAUX DE COMPOSITION DERIVÉE DE $Pb_5Al_3F_{19}$	112
IX-B-1- Diagramme thermique du système PbF_2-AlF_3	112
IX-B-2- Cristalllogénèse.....	115
IX-B-3- Analyse par microsonde électronique.....	117
IX-B-4- Analyse par diffraction électronique.....	117
IX-B-5- Etude optique en lumière polarisée.....	119

IX-B-5-a- Signe optique.....	119
IX-B-5-b- Visualisation de la structure en domaines.....	120
IX-B-5-c- Mesure de la biréfringence.....	124
IX-B-6- Mesures diélectriques.....	124
IX-B-7- Discussion.....	130
CONCLUSION GENERALE.....	132
BIBLIOGRAPHIE.....	136
LEGENDES DES FIGURES ET LISTES DES TABLEAUX.....	140

RESUME

De nouveaux matériaux fluorés, ferroélectriques ou ferroélastiques, ont été élaborés: il s'agit de composés de type SrAlF_5 ou $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$. Les phases contenant des éléments alcalino-terreux sont des ferroélectriques "displacifs"; celles comportant du plomb présentent un comportement singulier. Le fluoaluminate $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ possède quatre phases; la séquence de transition a été étudiée par diverses méthodes (mesures thermiques, optiques et diélectriques). La structure cristalline de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ a été déterminée à 300 K: les propriétés ferroélectriques sont discutées en fonction du déplacement des cations au sein des octaèdres fluorés.

MOTS-CLES

Fluorures

Ferroélectricité

Ferroélasticité

Transition de phases

Structure

Fluoaluminate de plomb

Relaxation diélectrique

